

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

150. BAND

ERSTES HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24

Fernsprecher 27901

Berlin W 35, Reichpietschufer 20

Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56

Fernsprecher 40535

Band 150

Inhaltsverzeichnis

Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Tiedemann, E. , Ergänzung einer Apparatur zur Fluorbestimmung durch Destillation. Mit 1 Textabbildung	1
Wohnlich, H. , Direkte Photometrierung von Zuckerfarbreaktionen auf Papier. Mit 8 Textabbildungen	2
Lounamaa, K. , Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat	7
Eberius, E. , und W. Kowalski , Der Einfluß des Methanols auf die Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung. Mit 3 Textabbildungen	13
Rao, K. V. Subba Rama , and Bh. S. V. Raghava Rao , 5,7-Dibromo-Oximates of Thorium. A Spectrophotometric Study. With 5 figures in the text . . .	21
Lange, I. , und A. Petzold , Notizen zur Cerimetrie. II. Cerimetrische Titrationen in Gegenwart von Fluorid	24
Rao, G. Gopala , und U. Veereswara Rao , Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis. Part II. Estimation of Mercuric Chloride through Reduction to Mercurous Chloride	29

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenausschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

150. BAND

MIT 88 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Inhalt des 150. Bandes

Originalabhandlungen

	Seite
Bitskei, J. , Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid in Anwesenheit von Chlorid und Bromid	267
Datta, S. K. , Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part IV. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-7-di-(4-Sulphonaphthyl azo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (di-SNADNS). With 4 figures in the text	347
Deckert, W. , Eisen(III)-rhodanidpapier als analytisches Reagens bei Luftuntersuchungen	421
Eberius, E. , und W. Kowalski , Der Einfluß des Methanols auf die Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung. Mit 3 Textabbildungen	13
Erdey, L. , und G. Svehla , Ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(III). Mit 2 Textabbildungen.	407
Flaschka, H. , und F. Sadek , Über einen neuen, hochselektiven Nachweis von Zirkonium mittels Brenzcatechinvioletts in Gegenwart von Komplexon	339
Gann, W. , Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Silicium in Kathodennickel. Mit 3 Textabbildungen	254
Jentsch, D. , Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VII. Mitteilung. Quantitative Trennungsmöglichkeiten und ihre Anwendung auf praktische Probleme. Mit 1 Textabbildung	241
Koezy, F. , und H. Titze , Eine rasche Präzisionsbestimmung von Kalk in kleinen Sedimentmengen. Mit 3 Textabbildungen	100
Kőszegi, D. , und É. Salgó , Maßanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Hypophosphite	262
Kovářík, M. , und M. Moučka , Die Anwendung der Pyrogallolcarbonsäure als komplexometrischem Indicator	416
Lange, I. , und A. Petzold , Notizen zur Cerimetrie. II. Cerimetrische Titrationsen in Gegenwart von Fluorid	24
Lounamaa, K. , Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminats	7
Malínek, M. , und B. Řehák , The Potentiometric and Amperometric Determination of Silver with Mercaptophenylthiothiadiazolone and Mercaptobenzthiazole. With 4 figures in the text	329
Nielsen, W. , Zur Extraktion und Bestimmung kleinster Mengen Nickel-dimethylglyoxim mit Chloroform. Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung von Nickel in Kupfersalzen. Mit 1 Textabbildung	114
Oehme, F. , Registrierende Hochfrequenzpapierchromatographie. Mit 8 Textabbildungen	93
Petzold, A. , Notizen zur Cerimetrie. III. Bemerkungen zur cerimetrischen Mikrobestimmung von Antimon nach der Methode von Rathsburg. Mit 1 Textabbildung	111
Pietsch, R. , Wismuttrennung mit Arsanilsäure	190
Pungor, E. , und E. Schulek , Das p-Äthoxychrysoidin als Säure-Basen- und Redoxindicator. Mit 3 Textabbildungen	161
Pungor, E. , und E. Schulek , Neue Theorie der Adsorptionsindikatoren. Das p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindicator. Mit 1 Textabbildung	166

Rao, G. Gopala, and K. Bhaskara Rao, Dichrometric Estimation of Phosphite and Hypophosphite. Silver Salt Catalysis	333
Rao, G. Gopala, V. Panduranga Rao and N. C. Venkatamma, A new Volumetric Method for the Estimation of Uranium, VI, through Photochemical Reduction with Alkohol	178
Rao, G. Gopala, and U. Veereswara Rao, Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis. Part II. Estimation of Mercuric Chloride through Reduction to Mercurous Chloride	29
Rao, K. V. Subba Rama, and Bh. S. V. Raghava Rao, 5,7-Dibromo-Oximates of Thorium. A Spectrophotometric Study. With 5 figures in the text	21
Rao, V. Panduranga, B. V. S. R. Murty and G. Gopala Rao, Volumetric Estimation of Uranium. Part III, with Cerie Sulphate. Using Diphenylbenzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Inside Indicators	401
Reichert, R., Die Bestimmung von Magnesium in Eisensorten	250
Schliebs, R., Bestimmung des Fluor-Ions durch Titration mit Kaliumaluminiumsulfatlösung. Mit 3 Textabbildungen	321
Siebert, H., und S. Rapoport, Über emissionssteigernde Effekte in der Flammenphotometrie. Mit 6 Textabbildungen	81
Tiedemann, E., Ergänzung einer Apparatur zur Fluorbestimmung durch Destillation. Mit 1 Textabbildung	1
Tisler, M., 4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. II. Mitt. 4-Tolythiosemicarbazid	345
Wehber, P., Chelatometrie. VIII. Das Zersetzungsprodukt von Bindschellers Grün als Redoxindicator. 3. Komplexometrische Bestimmung von Chrom(III)-salz	186
Wohnlich, H., Direkte Photometrierung von Zuckerfarbreaktionen auf Papier. Mit 8 Textabbildungen	2

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Literatur (Remsen-Reihlen-Rienäcker; G. Jander und H. Wendt; U. Stille; K. Bechert und C. Gerthsen; H. Köhle; J.-A. Gautier)	192
Spektrochemische Analyse von nichtleitenden Stoffen (J. Beintema und J. Kroonen; K. Pfeilsticker)	194
Flammenphotometrie (Gy. Gergely und F. P. Váradí; H. Straubel; W. G. Schrenk und B. L. Glendening; W. G. Schrenk und F. M. Smith; J. Dorche, M. Rollet und C. Costet)	194
Mikroabsorptionsanalyse (W. Hoppe)	196
Röntgenstrahlenanalyse (L. S. Birks und E. J. Brooks; F. Regler; L. S. Birks und E. J. Brooks; W. T. Grubb und P. D. Zemany; H. G. Pfeiffer und P. D. Zemany)	197
Massenspektrometer (F. P. Váradí und L. G. Sebestyén).	198
Radiochemische Analyse (S. A. Reynolds; G. W. Leddicotte und S. A. Reynolds)	199
Capillarphotometer (G. Gorbach; G. Gorbach; P. Krumholz). Mit 1 Textabbildung	200
Automatisch registrierendes Photometer (K. Marha und L. Jenšovský)	201
Vergleichsmessungen mit verschiedenen Colorimetern und Photometern (H. Pohl)	201
Quantitative Chemolumineszenzanalyse (A. A. Ponomarenko)	201
Hochfrequenztitrimeter (J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson und H. Stretch; N. Nakamura)	202

Polarographie (J. Heyrovský; J. Heyrovský; R. Kalvoda und J. Macků; J. Koryta; E. D. Black und T. de Vries; L. Meites)	202
Voltammetrie bei konstantem Strom (Chronopotentiometrie) (P. Delahay und G. Mamantov; C. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns; P. Delahay; P. Delahay und G. Mamantov; C. N. Reilley und W. G. Scribner). Mit 1 Textabbildung	204
Coulometrie (T. C. Franklin und C. C. Roth)	205
Potentiometrische Titrationsen mit bimetalischen Elektroden systemen (V. Novák; V. Novák)	206
p _H -Messung (S. Natelson; H. Reuther und G. Reichel)	206
Papiererelektrophorese (I. Brattsten; I. Brattsten; A. Tiselius; M. Maki; M. Maki; M. Maki; M. Maki; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain; T. R. Sato, W. E. Kiseleski, W. P. Norris und H. H. Strain). Mit 1 Textabbildung	207
Papierchromatographie (W. Matthias; W. Matthias; B.-J. Ackerman und H. G. Cassidy; H. G. Cassidy und Mitarb.; A. Lacourt, Gh. Sommereyng und G. Wantier; T. K. Lakshmanan und S. Lieberman; H. Hartkamp und H. Specker; H. W. Siegelman; A. Kühn; C. J. Barker und R. H. Perry; I. Přistoupil; C. Dumazert und M. Bozzi-Tichadou). Mit 4 Textabbildungen	209
Säulenchromatographie (A. Lüttringhaus und J. Ruyssen; G. Hesse; B. Sansoni; P. B. Hamilton). Mit 2 Textabbildungen	213
Auswaschpipette für Mikrolitermengen (W. Schöniger)	214
Streulichtmessung in Aerosolen (Ch. T. O'Konski und G. J. Doyle; Ch. T. O'Konski und G. J. Doyle)	215
Literatur (R. Belcher und C. L. Wilson; Gmelin; W. Klemm; W. Wittenberger)	271
Fällungschromatographie (G. Cetini und F. Ricca; G. Cetini und F. Ricca; G. Cetini und F. Ricca)	272
Ionenaustausch (O. Samuelson; G. Brunisholz; S. Fisher und R. Kunin; K. Takiyama und E. Suito; D. K. Hale; M. Lederer)	273
Ersatz von Schwefelwasserstoff durch Thioacetamid in der qualitativen Analyse (W. F. Bon; H. Bloemendal und Th. A. Veerkamp; L. Lehman und P. Schneider)	276
Trennung von Silber, Quecksilber(I) und Blei in der qualitativen Analyse (A. K. Mukherji, A. K. Sinha und A. K. Dey)	277
Abgeänderter qualitativer Analysengang (P. Blanc und J. Racine)	277
Entfernung von Phosphat (J. Kinnunen und B. Wennerstrand)	277
Einfluß verschiedener Sorten Filtrierpapier auf die Empfindlichkeit von analytischen Reaktionen (R. M. Rush und L. B. Rogers)	278
Selektivität und Spezifität von organischen Reagentien (G. J. Henning)	278
Anwendung oberflächenaktiver Stoffe zur Beseitigung der Mitfällung von Ionen durch Sulfidniederschläge (N. A. Rudnev)	278
Mitfällung von Ultramikromengen von Elementen (A. K. Lavruchina)	278
Bestimmung der Metalle als Sulfide (I. K. Taimni und Mitarb.; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und Mitarb.)	279
Verwendung von substituierten Dithiocarbaminaten in der Mikroanalyse (H. Malissa und E. Schöffmann; H. Malissa, F. F. Miller und Mitarb.; E. Gagliardi und W. Haas)	280
Anwendung des Systems Brom-Quecksilber(II)-sulfat in der anorganischen Analyse (J. Modiano und J.-Ch. Pariaud; J. Modiano und J.-Ch. Pariaud)	280
Natriumtetraphenylborat als Reagens (F. L. Hahn)	281
Untersuchung der p _H -Bereiche der Fällung einiger Metall-Oxychinolinverbindungen (R. Bock und F. Umland)	281
Analytische Verwendung von Oniumverbindungen (M. Shinagawa und H. Matsuo)	281
Fällung von Niederschlägen aus homogener Lösung (J. Agterdenbos)	281

	Seite
Darstellung von 0,1 n Säuren (Sh. Hirano und M. Kurobe)	282
Einstellung 1-normaler Schwefelsäure (E. W. Balis, L. B. Bronk, H. A. Liebafsky und H. G. Pfeiffer)	282
Thermische Beständigkeit einer Reihe von kristallwasserhaltigen Salzen (Cl. Duval)	282
Anwendung von Jodmonochloridlösung als Maßflüssigkeit (J. Čihalík und D. Vavreinová; J. Čihalík; J. Čihalík und D. Vavreinová)	283
Anthranilsäure als Reagens (F. Holmes und W. R. C. Crimmin; G. F. Smith)	285
Elektrolytische Darstellung und Einstellung einer Lösung von Perchloratoc- cer(IV)-säure in Perchlorsäure (G. F. Smith)	285
Indirekte komplexometrische Titrationen (P. Wehber)	356
Heterometrische Titration (M. Bobtelsky und Mitarb.; M. Bobtelsky)	356
Gerät zu Titrationen ohne Farbstoffindikatoren (O. R. Gottlieb). Mit 1 Textabbildung	356
Absorptionsspektren der Salze der Übergangsmetalle in Dimethylformamid (R. T. Pflaum und A. I. Popov)	357
Wirksamkeit organischer Reagentien für die qualitative und quantitative Analyse (H. Irving und H. S. Rossotti)	358
Bestimmung der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren (H. Irving, H. S. Rossotti und G. Harries)	358
Probenehmer zur Gasentnahme (M. Kraus). Mit 1 Textabbildung	358
Apparatur zur Mikroschnellanalyse von Gasen (H. Feichtinger)	359
Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen (L. Silverman und W. Brad- shaw; L. P. Pepkowitz und E. L. Shirley; H. A. C. van Straten). Mit 1 Textabbildung	359
Anwendung siliciumorganischer Überzüge in der Ultramikroanalyse (I. P. Alimarin und M. N. Petrikova)	360
Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge (R. Pietsch)	361
Schmelzpunktsbestimmungen zur Reinheitsprüfung (L. T. Carleton; W. M. Smit)	361
Analytische Destillation in Miniaturkolonnen (J. C. Winters und R. A. Dinerstein)	361
Mikropipette (B. W. Grunbaum und P. L. Kirk). Mit 1 Textabbildung	362
Aräometer (Pochan)	362
Chromatographie (R. E. Ricketts; E. Schram und E. J. Bigwood; E. Schram und E. J. Bigwood; W. C. Lister; E. M. Buras jr. und S. R. Hobart; A. S. Cooper, S. J. Voorhies, E. M. Buras jr. und C. F. Goldthwait; J. W. H. Zijp; H. S. Burton; F. Micheel und H. Schweppe; E. W. Berg und R. T. McIntyre; E. W. Berg und R. T. McIntyre; E. W. Berg und J. E. Strassner; E. W. Berg und Mitarb.). Mit 1 Textabbildung	426

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Routinebestimmung von Tritium in Wasser (C. G. Swain, V. P. Kreiter und W. A. Sheppard)	215
Wasserstoffperoxyd (A. A. Ponomarenko; Ch. N. Satterfield und A. H. Bon- nell)	215
Alkalimetalle (J. C. White und G. Goldberg; E. R. Caley und H. D. Axilrod; G. Gabrielson; H. W. Berkhout und G. H. Jongen; F. L. Hahn; H. W. Berkhout)	216
Kupfer (K. L. Cheng; L. Meites; W. M. MacNevin und B. B. Baker; Sh. Saku- raba). Mit 1 Textabbildung	217
Beryllium (E. Odeblad und G. Nati; J. H. Wood)	218
Magnesium und Erdalkalien (J. K. R. Gasser; O. A. Kenyon und G. Oplinger; K. K. Chatterji; P. Dutoit und E. Grobet; E. Kőrös; E. S. Buckley, J. G. Gibson und T. R. Bortolotti; T. Akiyama, K. Fuji und M. Fujiwara; R. W. R. Baker; T. T. Gorsuch und A. M. Posner; H. Ostertag und M. E. Rinck; T. Barnabas, M. G. Badve und J. Barnabas; L. Rutter; K. V.	

Giri und N. A. N. Rao; Gy. Gergely und F. P. Varadi). Mit 1 Textabbildung	219
Zink, Cadmium (Z. Holzbecher; J. H. Yoe und R. M. Rush; J. Kinnunen und B. Merikanto; Y. Yoshino und M. Kojima)	223
Quecksilber (S. R. Palit und G. R. Somayajulu; M. N. Das; T. Pinter und H. Dresner; T. Pinter; T. Pinter, D. Taškovska und V. Karas; M. Bobtelsky und E. Jungreis; M. Bobtelsky und E. Jungreis; W. M. MacNevin und I. L. Lee)	224
Bestimmung von Dekarboran (W. H. Hill und M. S. Johnston)	225
Aluminium, Gallium (H. Shehyn; E. Schwarz von Bergkamp; J. W. Collat und L. B. Rogers)	226
Komplexometrische Bestimmung von Scandium (L. Wunsch)	227
Pyrolyse der Kupferonate von Scandium, Yttrium und den Seltenen Erden W. W. Wendlandt; A. I. Popov und W. W. Wendlandt)	227
Seltene Erden (L. Gordon und A. M. Feibusch; H. N. Antoniadis; M. K. Carron, D. L. Skinner und R. E. Stevens; A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao; M. Lederer; H. Götte und D. Pätze; W. E. Nervik; R. S. Alm, R. J. P. Williams und A. Tiselius; H. Busch, R. B. Hurlbert und V. R. Potter)	228
Thallium (N. T. Voskresenskaja; A. M. Hartley und J. J. Lingane; J. J. Lingane und A. M. Hartley; G. S. Deshmukh; K. Miura; V. I. Kuznecov und G. V. Mjasojedova)	231
Kohlendioxid (W. W. Wendlandt und J. M. Bryant; L. Blom und L. Edelhäusen). Mit 1 Textabbildung	233
Siliciumbestimmung bei Anwesenheit von Fluor (S. Harel, E. R. Herman und A. Talmi)	233
Germanium (I.-M. Ladenbauer; I.-M. Ladenbauer und O. Slama; I.-M. Ladenbauer und Mitarb.; H. J. Cluley; Z. Nagy und E. Pólyik)	234
Blei (M. M. Nicholson und J. H. Karchmer). Mit 1 Textabbildung	235
Colorimetrische Zirkoniumbestimmung mit Alizarin S (O. Gübeli und A. Jacob; H. J. de Boer)	235
Thorium (I. Adler und J. M. Axelrod; A. G. King und P. Dunton; R. Hara und Ph. W. West; R. Hara und Ph. W. West; S. K. Datta und G. Banerjee; G. Banerjee; G. Banerjee; D. V. N. Sarma und Bh. S. V. Raghava Rao; G. Beck; T. K. S. Murthy und Bh. S. V. Raghava Rao)	236
Konduktometrische Schnellmethode für die Analyse von rauchender Salpetersäure (D. M. Mason, L. L. Taylor und S. P. Vango)	238
Bestimmung von rotem Phosphor (G. S. Deshmukh und M. Venugopalan; E. Rupp; F. Vieböck)	238
Abtrennung kleiner Mengen Phosphorsäure von Eisen und Vanadin (W. Fischer, R. Paul und H.-J. Abendroth)	286
Bestimmung von Pyrophosphat und Orthophosphat (T. Kato, Z. Hagiwara, R. Shinozawa und S. Tsukada)	286
Reduktion der Phosphor- und Arsenmolybdänsäure (M. Jean)	287
Arsen, Antimon (M. Malínek und B. Rehák; R. Přibil und V. Jelínková; H. Flaschka und A. Holasek; S. Gireesan und A. Viswanathan; T. Ishimori und K. Ueno; R. Belcher und D. Gibbons; B. J. MacNulty und L. D. Woollard; H. Blumenthal)	287
Wismut (Blei) (R. N. Wilhite und A. L. Underwood; Ph. W. West und H. Coll)	289
Vanadium (A. Lacourt)	290
Gleichzeitige photometrische Bestimmung von Vanadium und Molybdän (V. Patrovský; V. Patrovský)	291
Niob, Tantal (B. E. Jaboulay; B. Sarma und J. Gupta)	292
Turbidimetrische Bestimmung von freiem Schwefel (F. Burriel-Martí und S. Jiménez-Gómez)	293
Schwefelwasserstoff (F. Čüta und Z. Burianec; F. Čüta und Z. Burianec). Mit 1 Textabbildung	293

Sulfat (F. Nydahl und L. A. Gustafsson; F. Nydahl; F. Nydahl; F. Nydahl und L. A. Gustafsson; J. L. Lambert, S. K. Yasuda und M. P. Grotheer; J. L. Lambert)	294
Nachweis von Natriumdithionit und Rongalit (F. Feigl und L. Hainberger; E. Eegriwe).	297
Bestimmung kleiner Mengen Tellur in Schwefel (A. Aaremae und G. O. Assarsson; E. Keller)	297
Trennung von Schwefel, Selen, Tellur und Polonium durch Anionenaustauscher (Y. Sasaki)	297
Chrom (K. Isagai und N. Takeshita; P. F. Urone)	362
Mikronachweis für Molybdän, Wolfram und Vanadin (F. Feigl und C. Costa Neto)	363
Trennung von Molybdän und Vanadium (T. Matsuo und A. Iwase; R. Klement).	363
Bestimmung von Wolfram (T. Dupuis)	363
Uran (N. P. Komar und Z. A. Tretjak; F. Lucena-Conde und L. Prat; M. Tillu, D. V. Bhatnagar und T. K. S. Murthy; M. Gerhold und F. Hecht; J. E. Currah und F. E. Beamish; C. O. Harvey; E. Tomić und F. Hecht; E. Hahofer und F. Hecht; R. G. Canning und P. Dixon; H. P. Raaen und P. F. Thomason)	364
Halogene (J. M. Peixoto-Cabral und H. Götte; B. B. Baker und J. D. Morrison; J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh; C. D. Susano, J. C. White und J. E. Lee jr.; J. Vulterin und J. Zýka; Ch. Eger; F. Wischo; Ch. Eger; N. L. Crump und N. C. Johnson; M. N. Sastri und Ch. Radhakrishna Murthy; C. R. Viswanadham und G. Gopala Rao)	367
Mangan (I. M. Issa und I. F. Hewaidy; T. Ito, K. Hara und Y. Hoshino; G. Gopala Rao und U. Muralikrishna)	370
Rhenium (D. I. Rjabčikov und A. I. Lazarev)	371
Eisen (F. Brom; R. F. Wilson und H. G. Lovelady; I. M. Kolthoff und A. Langer; Gy. Almássy und M. Kávai; P. Wehber; H. Flaschka; J. A. R. Genge, A. Holroyd, J. E. Salmon und J. G. L. Wall)	372
Cyanoferrat(II) (R. V. Dilts und N. H. Furman; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; G. A. Klejbs)	373
Kobalt, Nickel (P. S. Tutundžić und D. Stojković; W. H. Shipmen, S. C. Foti und W. Simon; E. Sudó; A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. Lacourt und P. Heyndryckx; H. Flaschka und H. Abdine; M. Ishibashi, T. Fujinaga, T. Tatsumi und K. Hirose). Mit 1 Textabbildung.	374
Platinmetalle (W. A. E. McBryde; R. Fournier; T. Shiokawa, T. Kambara und M. Yagi; R. F. Wilson und R. C. Daniels; G. H. Ayres und E. W. Berg; J. G. Fraser, F. E. Beamish und W. A. E. McBryde; G. A. Stoner; W. M. MacNevin und W. B. Crummett; M. L. Cluett, S. S. Berman und W. A. E. McBryde; E. W. Berg und W. L. Senn jr.). Mit 1 Textabbildung	377

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

I. Elementaranalyse

Literatur (Houben-Weyl; E. Müller; O. Bayer, H. Meerwein und K. Ziegler; J. Mitchell jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer und A. Weissberger; Holleman-Richter)	298
Veraschung organischer Substanzen auf nassem Wege (J. Pien; J. Pien)	299
Kohlenstoff, Wasserstoff (J. Körbl; J. Körbl; J. Körbl). Mit 1 Textabbildung	299
Stickstoff (L. S. Malowan; I. H. Sher; V. Klingmüller, G. J. Erdmann-Müller, J.-G. Rausch-Stroomann und G. Brune; V. Klingmüller; O. Eichler und H. Hindemith; C. I. Adams und G. H. Spaulding; B. W. Grunbaum, P. L. Kirk, L. G. Green und C. W. Koch; L. M. White und M. C. Long; B. W. Grunbaum, F. L. Shaffer und P. L. Kirk; P. R. W. Baker; G.-M. Schwab und S. Caramanos; G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis)	301

Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Stoffen (J. D. Burton und J. P. Riley)	303
Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in organischen Substanzen (P. F. Wyatt; N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw; G. W. C. Milner und W. R. Nall; H. J. Morris und H. O. Calvery; J. A. Sultzberger; E. W. McChesney; F. N. Ward und H. W. Lakin; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; P. Karsten, H. L. Kies und J. J. Walraven; M. Jean)	303
Schwefel (J. A. Hurdy und R. D. Mair; H. N. Wilson und H. T. Straw; J. A. Polsky; Y. Tanaka; W. Geilmann und G. Bretschneider)	305
Mikroanalytische Schnellbestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen (W. Schöniger; F. Vieböck; T. Leipert)	306
Bestimmung des Siliciums in leicht hydrolysierbaren siliciumorganischen Verbindungen (D. N. Andreev)	307

2. Qualitative und quantitative Analyse

Qualitative Analyse organischer Substanzen (Sh. Araki)	307
Nachweis reduzierender organischer Stoffe in der Tüpfelanalyse (F. Feigl und L. Vokač)	307
Bestimmung reduzierbarer organischer Substanzen (R. S. Bottei und N. H. Furman; J. J. Lingane und R. L. Pecsok)	308
Bestimmung des Oxydationswertes von nichtflüchtigen organischen Verbindungen (Sh. Ohashi)	308
Bestimmung von Carbonylgruppen (M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue)	309
Polarographische Bestimmung von Aldehyden in der Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone (L. N. Petrova und E. N. Novikova)	309
Spezifische Reaktion auf Formaldehyd (G. Vanag und E. Vanag)	309
Bestimmung von Formaldehyd (E. Grebenovsky und Z. Řezáč; C. W. Foulk und A. T. Bawden; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman)	309
Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Acetaldehyd und Formaldehyd (Ch. N. Satterfield, R. E. Wilson, R. M. LeClair und R. C. Reid)	310
Mikrobestimmung von Methylendioxyd oder von gebundenen Formaldehydgruppen (M. Beroza; C. E. Bricker und R. H. Johnson)	311
Nachweis von Formaldehyd nach Eegriwe zur Identifizierung von Rongalit (F. Feigl und L. Hainberger; F. Feigl und L. Hainberger)	311
Photometrische Bestimmung von kleinen Mengen Acetaldehyd (M. J. Maurice und R. F. Rekker; E. Stotz)	312
Spektrophotometrische Bestimmung von Glykolaldehyd (T. Banks, C. Vaughn und L. M. Marshall)	312
Bestimmung von hochmolekularen Ketonen, z. B. Stearon und Palmiton (L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz)	313
Chromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyd- und Ketongemischen (J. A. Elvidge und M. Whalley; E. Kulonen)	313
Nichtwäßrige Titration kleiner Mengen organischer Säuren und Basen in Acrylnitril (M. L. Owens jr. und R. L. Maute)	314
Bestimmung von Olefinen (D. R. Long und R. W. Neuzil)	314
Bestimmung von Cyclopentadien in flüssigen und gasförmigen Gemischen organischer Stoffe (M. Vraný und M. Bohdanecký; K. Uhrig, E. Lynch und H. C. Becker; J. S. Powell, K. C. Edson und E. L. Fisher). Mit 1 Textabbildung	314
Papierchromatographische Trennung von Gemischen gradzahliger n-Alkohole und ihrer Mischungen (H. P. Kaufmann und H.-G. Kohlmeier)	315
Bestimmung primärer Aminogruppen mit salpetriger Säure (G. Kainz und F. Schöller)	316
Bestimmung von Amiden (H. E. Hallam)	316
Identifizierung substituierter aliphatischer Amine (Th. Eckert)	317
Fettsäuren (M. O. Farooq und M. S. Siddiqui; W. F. Baughman und G. S. Jamieson; S. David und J. Monnier; A. P. De Jonge; D. M. Tennent,	

J. B. Whitla und K. Florey; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; T. Green, F. O. Howitt und R. Preston; V. Zbinovsky)	317
Papierchromatographie von Glykolsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Oxalsäure (C. Bighi und G. TrabANELLI; J. B. Stark, A. E. Goodban und H. S. Owens; J. W. H. Lugg und B. T. Overell)	320
Bestimmung von Carbonsäureamiden (S. Siggia und C. R. Stahl). Mit 1 Textabbildung	381
Trennung und quantitative Bestimmung von Hippursäure, α -Amino-HS usw. (G. L. Haberland, F. Bruns und K. I. Altman)	382
Histamin (F. Schmidt und I. Gruhn; F. Schmidt und D. Vorheier)	382
Bestimmung von Zuckern (A. A. Forist und J. C. Speck jr.; G. F. Smith und F. R. Duke; R. M. McCreedy und E. A. McComb; S. V. Vaeck; F. M. Šemjakin und O. S. Lobachina; H. Fisher, R. G. Hansen und H. W. Norton; L. M. White und G. E. Secor; T. Seliwanoff; J. H. Roe; W. Chefurka)	382
Bestimmung der Einzelbestandteile aus Gemischen von Fructose, Glucose, Lactose usw. (F. T. van Voorst; F. T. van Voorst; C. J. Kruisheer)	386
Fällung von sauren Polysacchariden mit quaternären Ammoniumsalzen (J. E. Scott)	386
Papierchromatographische Trennung von 2-Phosphoglycerinsäure und 3-Phosphoglycerinsäure (R. W. Cowgill; R. S. Bandurski und B. Axelrod)	386
Polarographische Bestimmung von Dialkyldithiophosphaten (R. F. Makens, H. H. Vaughan und R. R. Chelberg)	387
Colorimetrische Bestimmung von organischen Peroxydverbindungen (A. M. Siddiqi und A. L. Tappel; C. H. Lea)	387
Polarographie organischer Peroxyde (M.-L.-J. Bernard)	387
Ultrarotspektren von Alkylhydroperoxyden (H. R. Williams und H. S. Mosher)	388
Ultrarotcharakterisierung der Substitution von Seitenketten in Monoalkylbenzolen (W. J. Potts jr.)	389
Analyse der isomeren Dialkylbenzole (Ju. G. Mamedaliev, I. G. Ismailzade, Š. Mirzoeva, T. Zejnalova und Ch. M. Abdullaeva)	389
Papierchromatographie der Dinitrobenzole, Dinitronaphthaline und Dinitroanthrachinone (J. Franc; Th. Wieland und L. Bauer; J. Franc und J. Latinák)	389
Polarographische Bestimmung von Dinitrofluorbenzol (P.-E. Wenger, D. Monnier und S. Faraggi)	390
Analyse von Zweistoffgemischen primärer aromatischer Amine (A. L. Remizov)	390
Chromatographische Trennung und Bestimmung der Cycloparaffine (J. Janák, M. Rusek und A. Lazarev; J. Janák und Mitarb.)	428
Verteilungschromatographische Trennung aliphatischer Alkohole C_1-C_9 (R. E. Henze)	429
Schnellanalyse von Monochloressigsäure (L. F. Dupée und K. Gardner; E. D. Smith, W. A. Mueller und L. N. Rogers)	429
Spektrophotometrische Bestimmung von Estern und Anhydriden (R. F. Goddu, N. F. LeBlanc und C. M. Wright)	430
Säulen-Verteilungschromatographie aliphatischer Hydroxamsäuren (J. B. Davenport)	431
Phenole (E. T. Lippmaa; B. Camber; B. Camber; G. Gorbach, O. G. Koch und G. Dedic; H. D. Gibbs; G. Gorbach; A. Lüttringhaus und D. Ambros; S. Soloway und A. Santoro)	431
Nachweis von o-Diphenolmethyläther (F. Feigl und L. Hainberger)	433
Titration einiger aromatischer Sulfenylhalogenide (N. Kharasch und M. M. Wald)	434
Bestimmung von kleinen Mengen Cumarin (P. J. Porcaro und V. D. Johnston)	434

Chromatographische Trennung natürlicher Cumarine (A. Chatterjee und A. Choudhury)	434
Nachweisreaktionen und quantitative Bestimmung von Flavonderivaten (M. R. Paris und J. Cornilleau)	435
Trennung und Nachweis von Anthrachinonsulfonsäuren (M. Večeřa, J. Gasparič und J. Borecký; J. Latinák)	436
Bestimmung von Fluorescein in verdünnten Lösungen (E. Shotton und A. F. S. A. Habeeb)	436
Ultrarotspektren von 20-Isosapogeninacetaten (C. R. Eddy, M.-A. Barnes und Ch. S. Fenske)	437
Trennung der Flavine mit Hilfe von Ionenaustauschern (K. Yagi, J. Okuda und Y. Matsuoka)	437
Chromatographische Trennung von Porphyrinen in Form ihrer Methylester (D. A. Rappoport, C. R. Calvert, R. K. Loeffler und J. H. Gast)	438
Theoretische Grundlagen der Gegenstromtrennung von Porphyringemischen (J. Otero de la Gandara und J. Tamarit Torres)	438

IV. Spezielle analytische Methoden

I. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Zucker (R. L. Whistler; M. Potterat und H. Eschmann; M. Potterat und H. Eschmann; E. Pasche; J. Vollaire-Salva). Mit 1 Textabbildung	40
Papierchromatographische Bestimmung kondensierter Phosphate in Lebensmitteln (W. Köberlin und H. Mair-Waldburg; H. Grunze und E. Thilo)	391
Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln (R. Truhaut; J. H. De Boer; H. H. Willard und O. B. Winter)	392
Bestimmung von Fluor in Knochenmehl (J. C. Bartlet, D. Kavanagh und R. A. Chapman; H. H. Willard und O. B. Winter)	393
Bestimmung von Tannin und Polyphenolen in Lebensmitteln (C. J. B. Smit, M. A. Joslyn und A. Lukton; Loewenthal; M. J. Pro)	393
Nachweis von künstlichen und natürlichen Lebensmittelfarben (M. Mottier und M. Potterat; M. Mottier und M. Potterat)	394
Polarographische Bestimmung von Kupfer in süßen und in vergorenen Getränken (H. Tanner und H. Rentschler)	394
Colorimetrische Bestimmung der p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester in Fruchtsäften (J. Deshusses)	395
Bestimmung von Kalium in Wein (G. V. Austerweil)	395
Vergleichende Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Wein (J. Bonastre; O. Reichard)	396
„Einheitsverfahren“ zur quantitativen Bestimmung der Citronensäure im Wein als Pentabromaceton (O. Reichard; O. Reichard)	396
Nachweis von Gluconsäure in Weinen aus edelfaulen Trauben (H. Rentschler und H. Tanner)	397
Bestimmung der höheren Alkohole in Brantweinen (J. Lafon und P. Couillaud; X. Rocques; J. F. Guymon und J. Nakagiri)	397
Bestimmung von Nickel in Bier (M. Kenigsberg und I. Stone; A. P. Rollet)	398
Filterpapiertest zum Nachweis peroxydischer Verbindungen in Fetten (K. Täufel und R. Vogel)	398
Ranzidität und Reversion von Speiseölen (S. S. Chang und F. A. Kummerow)	398
Papierchromatographischer Nachweis von Antioxydantien (K. F. Gander)	399
Nachweis von tierischen Fremdfetten in Hühnerfett (C. Franzke; C. Franzke; C. Franzke)	399
Nachweis und Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig (O. Winkler; S. A. Schou und J. Abildgaard; S. Akabori)	400
Bestimmung des Neutralisationsgrades in Milch (K. Woidich und L. Schmid)	438
Bestimmung des Zinkgehaltes in Camembertkäse (W. Schwabe)	439
Biuretreaktion von Caseinen (R. Schober, W. Nielaus und W. Christ; A. Hiller, R. L. Greif und W. Beckmann)	439

Erkennung der Alterung des Hühnereis (H. Hadorn und R. Jungkunz; A. Janke und L. Jirak)	440
Bestimmung des Fleischgehaltes in Suppenpräparaten (S. Dannacher und M. Staub)	440
Papierelektrophoretische Untersuchungen über Eiweißverderbnis bei Fischen und Krebsen (E. Ranke; C. von Holt, K. D. Vogt und K. Gaede).	440
Colorimetrische Methoden zur Verfolgung des Fermentationsprozesses bei der Herstellung von schwarzem Tee (J. R. Todd; W. S. Shaw; T. Eden).	441
Nachweis des Konservierungsmittels o-Oxychinolin-Kaliumhydrogensulfat (Chinosol) in Tabak (E. Wegner)	441
Bestimmung von Nicotin und Teerprodukten in Zigaretten (C. Decker, A. Girardet, P. Golaz und R. Regamey; E. Waser; B. Pfyi und O. Schmitt)	442
Bestimmung von Natriumhydrogencarbonat in Backpulvern (W. H. Stephenson und A. W. Hartley; J. R. Chittick, F. L. Dunlap und G. D. Richards)	442
Vitamine (J. W. Lord und P. M. Bradley; J. Boldingh und J. R. Drost; P. Rózsa; A. J. Zimmer und C. L. Huyck; V. M. Iosikova; Z. Pádr, M. Šmíd und V. Štcho; M. Ulmann; P. Numerof, H. L. Sassaman, A. Rodgers und A. E. Schaefer)	442
Bestimmung von Bleispuren in Nahrungsmitteln (E. I. Johnson und R. D. A. Polhill; Analytical Methods Committee)	445

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden

Colorimetrischer Nachweis von o-substituierten Alkylphenolen und monosulfonylierten Diphenylen in oberflächenaktiven Stoffen (M. J. Rosen)	42
Ermittlung oberflächenaktiver Substanzen in synthetischen Waschmitteln (C. Kortland und H. F. Dammers; S. R. Epton)	43
Vergleich von Methoden für die Extraktion von Kalium und Phosphorsäure aus dem Boden (G. Semb und G. Uhlen; Reitenmeier; Damsgaard-Sörensen).	43
Genauigkeit flammenphotometrischer Bestimmung von Kalium, Calcium und Magnesium in Böden und Pflanzen (D. C. MacKay und W. A. DeLong)	43
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Futtermitteln und Böden (H. Westerhoff)	44
Bestimmung von pflanzenaufnehmbarem Magnesium (P. Schachtschabel)	45
Bestimmung von Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän und Zink im Boden (H. Baron)	45
Bestimmung kleinster Mengen Kobalt in biochemischen Substanzen und Böden (K. Scharrer und N. Taubel)	46
Colorimetrisches Schnellverfahren zur Bestimmung des Gehaltes von Erde an organischer Substanz (R. H. Joshi).	46
Bestimmung alkalilöslicher und säurefällbarer Bodenhuminsäuren (E. Welte)	46
Polarographie von huminsäurenähnlichen Oxydationsprodukten bituminöser Kohle (A. F. Cody, S. R. Milliken und C. R. Kinney)	47
Schädlingsbekämpfungsmittel (T. Kajimura und Sh. Yamamoto; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester; P. Fontana und R. Martelli; A. I. Biggs; W. H. Jura; S. E. A. McCallan und R. H. Wilcoxon; R. Ciferri und E. Baldacci; P. Fontana und L. Pastorelli; D. E. H. Frear; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester)	47
Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Pflanzen- und biologischem Material (A. Strasheim und J. P. Nell; L. Leyton)	49
Chromatographische Analyse von Zuckerrübenprodukten (R. F. Serro und R. J. Brown; R. J. Brown; J. B. Stark, A. E. Goodban und H. S. Owens; R. J. Brown und R. F. Serro)	50
Identifizierung der in der Zuckerrübe vorkommenden stickstofffreien Säuren (I. Vavruch; J. B. Staek, A. E. Goodban und H. S. Owens; E. P. Kennedy und H. A. Barker; F. W. Denison jr. und E. F. Phares)	51

Nachweis der Purine, Pyrimidine, Harnsäure, von Betain und Derivaten in der Zuckerrübe und deren Samen (I. Vavruch; I. Vavruch; R. Markham und J. D. Smith; C. E. Carter; R. M. Reguera und I. Asimov; E. Vischer und E. Chargaff; J. A. Epstein und M. P. Fomina; G. Brante)	51
Identifizierung und Bestimmung der im Zuckerrohr enthaltenen stickstofffreien organischen Säuren durch Verteilungschromatographie (E. J. Roberts und L. F. Martin; C. S. Marvel und R. D. Rands jr.; W. A. Bulen, J. E. Varner und R. C. Burrell)	52
Bestimmung von Arginin in Kartoffelknollen (I. Korpacz; I. P. Zalta und J. Khouvine)	53
Bestimmung des Tanningehaltes von <i>Spyrogyra arcta</i> (T. Nakabayashi)	54
Bestimmung von Chlorogensäure und Kaffeesäure in Tabak (K. H. Slotta und K. Neisser; F. B. Wilkinson, M. Phillips und A. M. Bacot)	54
Spektrophotometrische Bestimmung von Nicotin in Zigarettenrauch (H. Filk, E. Stürmer und A. Loeser; L. A. Greenberg, D. Lester und H. W. Haggard; M. Staub und H. Furrer; M. Staub und H. Furrer)	54
Bestimmung von Senfölen in Futtermitteln und Futterpflanzen (K. Scharrer, J. Jung und A. Pilgenröther; Gadamer-Schuphan)	55
Bestimmung von Penicillin in Futtergemischen (S. A. Price und K. A. Boucher; R. G. Esposito und W. L. Williams; K. A. Lees und J. P. R. Tootill)	56
Organische Dünger (J. Sarkadi, I. Perczel, Gy. Belea, Gy. Latorczai und B. Legény)	56
Bestimmung von Bor in Düngemitteln (J. A. Naftel und E. W. Fajans)	56
Bestimmung von Milchsäure in Kulturen von Milchsäurebakterien (A. J. G. Barnett; C. Long; S. B. Barker und W. H. Summerson; A. J. G. Barnett; J. Davidson)	57
Colorimetrische Bestimmung von o-Oxyphenylelessigsäure in Penicillingerlösungen (S. C. Pan)	57
Vergleichende Bestimmung der Zellmassen von Hefekulturen (O. Balázs)	57
Bestimmung des Reingehaltes an Pentaerythrit in dessen Handelspräparaten (K. Sporek und A. F. Williams)	58
Bestimmung von Chrom im Leder (J. R. Rossi)	58
Bestimmung von Thioglykolsäure neben Sulfiten (F. Strache und H. J. Mierau; H. Freytag)	59
Papierchromatographie von Anthrachinonfarbstoffen (L. C. Mitchell)	59
Rundchromatographie von Terpenen (L. H. Bryant; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller)	59
Papierelektrophorese reduzierender Verunreinigungen in Gelatine (H. W. Wood; H. W. Wood)	60
Bestimmung des Wassergehaltes von Emulsionen, salben- und pastenförmigen oder zähflüssigen Stoffgemischen (A. Purr; W. Heidbrink)	60
Literatur (L. Medicus und H. Reuther; H. Ginsberg; G. Masing)	119
Bestimmung kleiner Mengen Zink in Aluminiumlegierungen (K. Theurer und Th. R. Sweet). Mit 1 Textabbildung	120
Aktivierungsanalyse von Spurenverunreinigungen in Silicium (G. H. Morrison und J. F. Cosgrove; R. E. Connally und M. B. Leboeuf)	121
Bestimmung von Blei in Bleilegierungen und Bleischlacken (J. L. Pinkston und Ch. T. Kenner; H. Flaschka)	121
Phenol-Formaldehydharze (E. H. Chipperfield und H. Busfield; J. Haslam und R. V. Hill; W. Esch und R. Nitsche; E. Zichy; K. G. Goldblum)	122
UR-Spektroskopie der Mischungen von Buna N mit Phenolharzen (F. F. Bentley und G. Rappaport)	123
Analyse von Polybutadienen und Butadien-Styrol-Copolymeren durch Ultrarotspektroskopie (J. L. Binder)	123
Bestimmung von Äthylenoxyd-Addukten (N. Schönfeldt)	124
Bestimmung anionaktiver Substanzen mit p-Toluidinchlorhydrat (H. Stüpel und A. Segesser; R. Wickbold; R. Wickbold)	124
Chemische Charakteristiken anionaktiver Waschmittel (A. Lassieur)	125

Atmosphärische Luft (D. J. Troy; H. G. Glover; V. A. Morozov; G. A. Hunold; K. Fujiwara; R. Fabre und R. Truhaut; R. Truhaut; R. K. Waldman und L. A. Krause; M. Steiner und H. Kawinski)	445
Bestimmung kleiner Gehalte an Olefinen in Gasen (J. Janák und M. Rusek; J. Janák und M. Rusek; R. E. Young, H. K. Pratt und J. B. Biale; J. Janák und M. Rusek). Mit 1 Textabbildung	448
Colorimetrische Bestimmung von Kohlenoxysulfid in Industriegas (L. A. Pursglove und H. W. Wainwright; A. E. Sands, M. A. Grafius; H. W. Wainwright und M. W. Wilson). Mit 1 Textabbildung	449
Wasser, Abwasser (L. Aconsky und M. Mori; F. W. Fales; N. J. Poulie; K. E. Quentin; H. Kawaguchi; M. Ishibashi und Sh. Higashi; B. H. Ketchum, N. Corwin und D. J. Keen; H. W. Harvey; H. Wattenberg; W. S. Wooster und N. W. Rakestraw; R. J. Robinson und T. G. Thompson; R. Červenka und M. Korbová; M. Nedorost und V. Šimánek; A. A. Rosen und F. M. Middleton; H. Braus, F. M. Middleton und G. Walton; C. C. Ruchhoft, F. M. Middleton, H. Braus und A. A. Rosen; H. Braus, F. M. Middleton und C. C. Ruchhoft; R. F. Roberts; P. N. Degens, H. C. Evans, J. D. Kommer und P. A. Winsor; J. Longwell und W. D. Maniece)	450
Photometrische Betriebsschnellanalysen (W. Nielsch; W. Nielsch und Mitarb.)	455
Spektralphotometrische Bestimmung mittlerer und hoher Kupfergehalte in Legierungen, Erzen usw. (D. G. Davis jr. und H. M. Hershenson)	455
Polarographische Bestimmung von Blei in Beryllium (R. W. Bane)	455
Trennung und komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Aluminium in Legierungen (A. M. Amin; A. M. Amin; G. Schwarzenbach und H. Flaschka; H. Flaschka, K. ter Haar und J. Bazen)	456
Volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Metallen durch Hochfrequenz verbrennung (E. L. Simons, J. E. Fagel jr., E. W. Balis und L. P. Pepkowitz; L. P. Pepkowitz und P. Chebiniak)	457
Phosphorbestimmung in Aluminium und Aluminiumoxyd mittels Aktivierungsanalyse (L. M. Foster und C. D. Gaitanis)	457
Antimonbestimmung in Lagermetall (L. Bloch)	458
Bestimmung von Sauerstoff in Metallen ohne Verwendung von Hochvakuum (W. G. Smiley)	458
Photometrische Cadmiumbestimmung in Kupferlegierungen (W. Nielsch und G. Böltz)	458
Spektrphotometrische Bestimmung von Chrom in Kupferlegierungen (H. Kitagawa und Y. Aimoto)	459
Photometrische Eisenbestimmung in Kupferlegierungen (W. Nielsch und G. Böltz; W. Nielsch und G. Böltz)	459
Polarographische Bestimmung von Nickel- und Zinkspuren in Kupfer und seinen Salzen (L. Meites)	460
Bestimmung von Zirkonium in Magnesiumlegierungen (R. A. Papucci und J. J. Klingenberg; R. A. Papucci und J. J. Klingenberg; R. A. Papucci und J. J. Klingenberg)	460
Analyse von Reinstaluminium (F. E. Faller; M. Ziegler und O. Glemser)	461
Bestimmung des Natriumgehaltes von Reinaluminium (H. F. Hourigan und J. W. Robinson)	461
Prüfung des Gebrauchswertes von Aluminiumbronzen (C. Boller). Mit 1 Textabbildung	462
Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen (W. Nielsch und G. Blötz; W. Nielsch und G. Blötz)	462
Spektrphotometrische Kupferbestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen (S. H. Simonsen und H. M. Burnett)	463
Photometrisches Bestimmungsverfahren von Wismut in Blei (W. Nielsch und G. Böltz; W. Nielsch und G. Böltz)	463
Titanbestimmung in Titanmetall und Titanlegierungen (R. A. Papucci; E. J. Center, R. C. Overbeck und D. L. Chase; J. M. Thompson)	464
Sauerstoffbestimmung in Titan und Titanlegierungen (M. Codell und G. Norwitz)	464

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden

Literatur (Autenrieth—Keller)	239
Bedeutung der Papierchromatographie für die Pharmakologie (F. Turba) . .	60
Bromometrie arzneilich wichtiger Verbindungen (H. P. Kaufmann und W. Arends; K. W. Rosenmund und H. H. Grandjean)	60
Anwendung der Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zur Untersuchung pharmazeutischer Produkte (E. G. Wollish, C. W. Pifer und M. Schmall)	61
Bestimmung von Kupfer, Blei, Zink und Eisen in pharmazeutisch verwendete- tem Glas (A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic)	62
Nachweis von Spuren Arsen und Antimon in pharmazeutisch verwendetem Titanoxyd (Ch. Morin; J. Bougault)	63
Bestimmung des Alliins bzw. Allicins in frischem Knoblauch (H. Jäger; A. Stoll und E. Seebeck)	63
Gehaltsbestimmung von Calciumpantothenat, Calciumgluconat, Riboflavin, Sorbit und Cholinpräparaten (H. Wojahn und L. Kraft; R. Přibil, J. Či- halík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; H. Vogt)	64
Barbiturate (J. R. Maher und R. F. Puckett; L. R. Goldbaum; J. Büchi und X. Perlia; F. Lüdy-Tenger; W. Lang und H. Stephan; H. Kaiser und W. Lang; W. Poethke und D. Horn; W. Poethke)	64
Reaktionen von Thiobarbitursäurederivaten (E. Heise und K. H. Kimbel; J. J. L. Zwikker; J. J. L. Zwikker; M. McCarthy und M. Sullivan; K. Schreier und H. Schönsee)	67
Colorimetrische Wertbestimmung von Thymian und seinen galenischen Zube- reitungen (U. Bogs und J. Meinhard; W. Brandrup; H. Mühlemann) . .	68
Fluorimetrische Bestimmung von Noradrenalin (K. Erne und T. Canbäck) .	68
Analytik des Marfanils und der marfanilhaltigen Präparate (G. Wagner; G. Wagner)	68
Bestimmung von Saccharinnatrium (I. Gyenes und A. Váli)	69
Papierchromatographische Trennung der Sulfonamide (D. Rybář und B. Toušek; D. Rybář, B. Toušek und I. M. Hais)	69
Bestimmung von Aspirin und Phenacetin in Gegenwart von Coffein (E. G. Wollish, R. J. Colarusso, C. W. Pifer und M. Schmall; C. W. Pifer, E. G. Wollish; und M. Schmall; C. M. P. Wirth)	69
Photometrische Hypericinbestimmung in Herba Hyperici (F. Neuwald und U. Hagenström; H. Brockmann und Mitarb.)	70
Bestimmung von Largaetil (P. Dubost und S. Pascal; P. Dubost und S. Pas- cal)	70
Polarographische Prüfung von synthetisch hergestelltem Chloramphenicol auf Reinheit (E. Knobloch und E. Svátek)	71
Polarographische Bestimmung von Terramycin (T. Noto und G. Matsuoka) .	71
Spektralphotometrische Bestimmung von Aureomycinhydrochlorid mit Phosphormolybdänsäure (L. J. Ravin und A. E. James; J. Levine, E. A. Garlock und H. Fischbach)	72
Polarographische Bestimmung von Actinomycin-C-Gemischen (H. Berg) . .	72
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Actinomycine (L. C. Vining und S. A. Waksman; D. H. Peterson und L. M. Reinecke) .	73
Titrimetrische Bestimmung von Dihydrostreptomycin (H. Vogt; H. Vogt) .	73
Alkaloide (G. Schenck und H. Hannse; F. Feigl und H. E. Feigl; J. Reichelt; R. B. Burton, A. Zaffaroni und Z. H. Keutmann; I. Hais und O. Zbudovs- ká; M. G. Ashley; G. Németh und J. Sváb; K. Macek, S. Vaněček und Z. J. Vejdělek; S. M. Kupchan, D. Lavie, C. V. Deliwala und B. Y. A. An- doch; H. A. Nash und R. A. Brooker; K. Macek, A. Černý und M. Semon- ský; J. Reichelt; R. B. Burton, A. Zaffaroni und Z. H. Keutmann; O. Zbu- dovská und I. Hais; J. C. Bartlet und C. G. Farmilo; C. C. Fulton; J. Zýka; W. Huhn; C. Mannich; K. Vollmer; A. Brossi, O. Häfliger und O. Schnider; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Fischer und M. Hecht; L. Fuchs) . . .	73
Bestimmung von Penicillin (G. Tokár, I. Simonyi und Gy. Gál)	125

Spektrophotometrische Bestimmung des Gesamt-Penicillins in Arzneipräparaten (R. M. Herriot; F. G. Stock)	125
Titration von NN'-Dibenzyläthylendiamin-dibenzylpenicillin (Benzathin-Penicillin) in wasserfreier Lösung (C. Knight und W. H. Stephenson)	126
Bestimmungsmethoden für ätherische Öle in Drogen (U. Hagenström)	126
Wertbestimmung ätherischer Öle (R. Fischer und H. Resch; R. Fischer und H. Resch; R. Fischer und J. Horner)	126
Papierchromatographische Bestimmung des Azulens im ätherischen Öl der Kamille (G. Schenk und K. H. Frömming; F. P. Winteringham, A. Harrison und R. G. Bridges)	126
Papierchromatographische Trennung der therapeutisch gebräuchlichen Oestrogenester und -äther (F. Markwardt; F. Markwardt; E. Huf und G. Widmann)	127
Papierchromatographie von Digitoxin (Z. Kanda und A. Sekiya; A. B. Svendsen und K. B. Jensen)	128
Papierchromatographische Trennung von Herzgiftglucosiden (F. Kaiser; A. B. Svendsen und K. B. Jensen)	128
Bestimmung des Wirkungswertes von Digitalisblättern (C. Wolfgramm und F. Weiss; F. Neuwald und A. Diekmann; M. Langejan und J. A. C. van Pinxteren; J. Richter)	128
Papierchromatographischer Nachweis des Glucosids Helebrin (G. Schenck und H. Sadée; A. Katz)	129
Papierchromatographie von reinen Lanatosid C-Standardlösungen (H. Silberman und R. H. Thorp; N. L. Frith und S. E. Wright; H. Silberman und R. H. Thorp)	129
Papierchromatographische Bestimmung der Ascorbinsäure in Hagebutten-extrakt (B. Johannesen; M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish)	130
Polarographische Bestimmung von Acriflavin (A. J. Zimmer und K. Mansur)	130
Gehaltsbestimmung von Veramon (W. Poethke und D. Horn; R. Dietzel und W. Paul; W. Poethke und D. Horn)	131
Anwendung der Craig-Verteilung auf die Trennung von Isonicotinsäurehydrazid und Nicotinsäurehydrazid sowie von p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol (L. C. Craig; G. Zinner)	131
Bestimmung des Chlor- und Jodgehalts von Vioform (J. A. C. von Pinxteren und M. E. Verloop; J. C. de Jong und J. B. Lenstra)	132
Nachweis von Chelidonsäure in pflanzlichem Material (V. Kwasniewski; E. Ramstad; H. Schindler)	132
Titrimetrische Bestimmung von Coffein in wasserfreiem Medium (A. Anastasi, U. Gallo und L. Novacic; J. S. Fritz und M. O. Fulda)	132
Vorschläge für die Prüfung von Salbengrundlagen (W. Kern und O. Salzmann)	133
Prüfung homöopathischer Tinkturen (H. Schindler)	133
Mutterkornalkaloide (M. Pöhm und L. Fuchs; L. Fuchs und M. Pöhm; M. Pöhm und L. Fuchs; G. E. Foster, J. MacDonald und T. S. G. Jones; K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček, V. Zikán und A. Černý; K. Macek, A. Černý und M. Semonský; M. Pöhm und L. Fuchs; I. Gyenes)	239

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Bestimmung des Natriums in Urin durch Ionenaustausch (J. C. Vanatta und C. C. Cox; J. C. Vanatta und C. C. Cox)	133
Bestimmung des Natriums in Knochen (G. B. Forbes und M. D'Ambruso; J. Beukenkamp und W. Rieman III)	133
Mikrobestimmung von Magnesium in biologischem Material (K. J. Karmann und S. Borgström; A. Holasek und H. Flaschka)	134
Calciumbestimmung in biologischem Material (S. Natelson und R. Penniall; E. P. Clark und J. B. Collip; L. Eldjarn, O. Nygaard und S. L. Sveinson; B. Kramer und F. F. Tisdall; E. P. Clark und J. B. Collip; F. W.	

Fales; J. Lehmann; I. Macintyre; P. S. Chen jr. und T. Y. Toribara; C. L. Comar, R. A. Monroe, W. J. Visek und S. L. Hansard)	134
Bestimmung von Zink (N. W. H. Addink; N. W. H. Addink; T. E. Banks, R. Tupper, R. W. E. Watts und A. Wormall; T. E. Banks, R. Tupper und A. Wormall)	137
Schnellmethode zur Mikrobestimmung von Quecksilber in organischen Sub- stanzen (T. Sudo, D. Shimoe und H. Miyahara)	137
Schnellbestimmung von Blei in Blut oder Urin in Anwesenheit chelatbildender organischer Stoffe (S. P. Bessman und E. C. Layne jr.)	138
Halbquantitative Bestimmung von Koproporphyrin III im Harn (W. F. Donath)	138
Stickstoffbestimmung in Stoffwechselprodukten (S. W. Mayer, F. H. Kelly und M. E. Morton)	139
Bestimmung der Sauerstoffsättigung von Hämoglobin (L. Klumgsöyr, K. F. Stöa und S. Sörensen; L. Klumgsöyr und K. F. Stöa)	140
Mikromethode zur kontinuierlichen und gleichzeitigen Bestimmung von CO ₂ und O ₂ in einer abgeänderten Warburg-Apparatur (L. Chapon)	140
Analyse der Atemluft durch Messung der Wärmeleitfähigkeit (B. F. Visser)	140
Fluorbestimmung in biologischem Material (P. Venkateswarlu und D. Na- rayana Rao; F. A. Smith und D. E. Gardner)	140
Potentiometrische Bestimmung von Chloriden in biologischen Flüssigkeiten (M. C. Sanz und T. Brechbühler; A. Jordan). Mit 2 Textabbildungen	141
Mikromethode zur Bestimmung von Jod in Blut (E. Klein; H. Spitzzy; J. J. Moran)	142
Eisenbestimmung in Serum und Plasma (F. Scheibl und D. Saffer; T. H. Bothwell und B. Mallett; J. H. Rediske, R. F. Palmer und J. F. Cline; J. H. Rediske)	143
Mikrobestimmung von Kobalt in biologischem Material (B. E. Saltzman)	144
Kolloide Glassuspensionen als Standards für die Messung der Thymoltrübung (J. G. Reinhold; N. F. MacLagan; J. G. Reinhold und V. L. Yonan)	145
Papierchromatographische Trennungsmethode für die im Nierengewebe vor- kommenden Phosphorsäureester (E. Gerlach und E. Weber)	146
Bestimmung von Procinesterase in Blutserum (M. Ševela)	146
Bestimmung von Cholinesterase (E. Pennini-de-de-Vega; G. E. Hall und C. C. Lucas)	146
Spektrophotometrische Bestimmung von Cholindehydrogenase (H. J. Eichel)	147
Colorimetrische Bestimmung des Amylasegehaltes im Blut (V. García- Morato-Castaño)	147
Spektrophotometrische Bestimmung der Barbiturate in Körperflüssigkeiten (Serum) (P. Lous; F. Halstrøm; P. Lous)	148
Bestimmung von Milontin (N-Methyl- α -Phenylsuccinimid) (A. J. Glatzko, W. A. Dill, L. M. Wolf und Ch. A. Miller; C. A. Miller und L. M. Long)	148
Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung von Blutserum (H. Olberg)	149
Bestimmung von Kreatinin in Plasma, Serum oder Urin (J. A. Owen, B. Iggo, F. J. Scandrett und C. P. Stewart; R. Dubos und B. F. Miller; O. H. Gaebler; H. N. Hangen und E. M. Blegen; L. Jacobsson und L. Paulsen)	149
Colorimetrische Bestimmung von Glutathion im Blut (L. Rausch und H. Graul; L. Rausch und S. Ritter)	149
Chromatographie von Proteinen an Calciumphosphatsäulen (A. Tiselius; S. M. Swingle und A. Tiselius)	150
Übersicht über die Elektrophorese und Chromatographie von Eiweißkörpern und Polypeptiden (A. Tiselius; I. Brattsten; S. M. Swingle und A. Tise- lius; A. Tiselius)	150
Papierelektrophorese von Proteinen (P. Dubost und S. Pascal; E. L. Dur- rum; M. Macheboeuf; P. Rebeyrotte und M. Brunerie; D. Wolvius; G. V. Heyndrickx und A. de Vleeschauwer; E. Wiedemann; L. G. Longs- worth; E. Wiedemann)	151
Qualitative Analyse auf Antikörper (F. Hagihara)	152

	Seite
Bestimmung von Glucosamin im Serum (H. Südhof und C. Petrovic; L. A. Elson und W. T. J. Morgan)	152
Bestimmung acylierbarer OH-Gruppen in Lipoiden (B. Baggett, L. L. Engel und L. L. Fielding)	153
Bestimmung von Desoxycholsäure und Cholsäure in der Galle (E. H. Mosbach, H. J. Kalinsky, E. Halpern und F. E. Kendall)	153
Fluorimetrische Bestimmung von Oestrogenen im Harn (J. S. McAnally und E. R. Hausman).	154
Trennung von Oestrogenen in Harnextrakten durch Verteilungschromatographie (W. S. Bauld)	154
Bestimmung von Prothrombin in Blut (P. A. Owren; P. A. Owren und K. Aas; H. Begtrup; K. Aas)	154
Spektrophotometrische Bestimmung von Coenzym A (R. W. v. Korff; D. R. Sanadi, J. W. Littlefield und R. M. Bock; J. Gergely, P. Hele und C. V. Ramakrishnan)	154
Bestimmung von Vollblut in homogenisiertem Gewebe (M. W. Gordon und J. I. Nurnberger)	155
Probleme der Harnuntersuchung (K. Borgmann)	155
Bestimmung von Histamin (R. W. Schayer, Y. Kobayashi und R. L. Smiley)	156
Colorimetrische Bestimmung von Pyramidon im Serum (R. Haslinger und W. Strunz; R. Pulver)	157
Nachweis und Identifizierung einiger Stoffwechselprodukte von Isonicotinsäurehydrazid (W. F. J. Cuthbertson, D. M. Ireland und W. Wolff)	157
Colorimetrische Bestimmung von Xanthindehydrogenase (G. G. Villela)	158
Papierchromatographische Bestimmung von Nucleinsäurekomponenten (K. Makino und K. Matsuzaki; R. Markham und J. D. Smith)	158
Bestimmung der Nucleotidfolge in Polyribonucleotiden (P. R. Whitfeld; R. Markham und J. D. Smith; R. Markham und J. D. Smith)	158
5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden	
Alkoholbestimmung in Leichenteilen (R. Bonnicksen, F. Halström, K. O. Möller und H. Theorell; E. Widmark; S. Zeisel und R. Fanto; M. J. Stritar)	159
Papierchromatographischer Nachweis von Alkaloiden und synthetischen basischen Suchtmitteln im Harn (H. Jatzkewitz; E. Vidic; E. Vidic)	159
Nachweis und Bestimmung von E 605 bzw. von Dimethylparathion (J. Derkosch, H. Jansch, P. Leutner und F. X. Mayer; J. Derkosch und F. X. Mayer)	160
Namen- und Sachverzeichnis	465

Ergänzung einer Apparatur zur Fluorbestimmung durch Destillation

Von

E. TIEDEMANN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 20. Oktober 1955)

Die bis heute bekanntgewordenen Apparaturen zur Fluorbestimmung durch Destillation weisen die unangenehme Begleiterscheinung auf, daß in der Vorlage stets Säure nachweisbar ist, die vom Wasserdampf mitgerissen wird. Es läßt sich nicht verhindern, daß bei einer Siedetemperatur von $160\text{--}170^\circ\text{C}$ 5—50 mg der Siedesäure in der Vorlage erscheinen.

Wenn auch die Säuren bei der colorimetrischen Fluorbestimmung, bei der Blei-Bromtitration und auch bei der gravimetrischen Bestimmung keine Rolle spielen, so besteht doch Interesse daran, das Mitreißen von Säure in die Destillationsvorlage möglichst zu verhindern.

Ich versuchte zunächst, in der vor kurzem beschriebenen Apparatur¹ die Säurespuren mittels Silberwolle festzuhalten; dabei traten aber Verluste an Fluor auf. Dagegen ergab sich voller Erfolg, als man in dem Teil B der früher angegebenen Apparatur¹ in kurzen Abständen übereinander 3 Glasscheiben mit 1,5 mm starken Bohrungen (und zwar jeweils 6, 4 und 6 Bohrungen) anordnete

(s. Abb. 1). Dadurch ist es möglich, den aufsteigenden Wasserdampf jeweils zu einer vorübergehenden kurzen Kondensation zu zwingen und nochmals in einer etwa 100°C heißen Zone zu verdampfen. Die

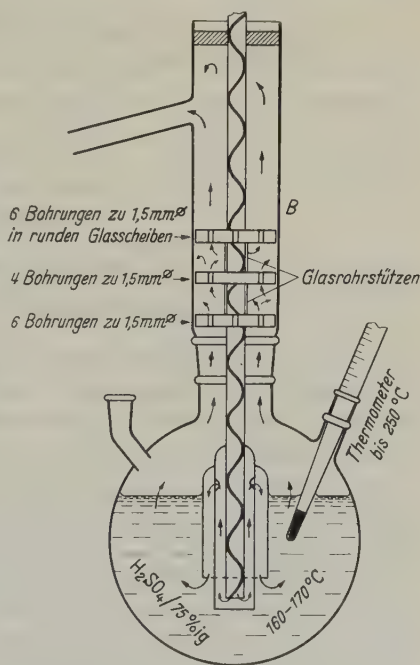


Abb. 1

Fraktioniereinsatz zur Fluorbestimmungsapparatur

mitgerissenen schweren Säureanteile kondensieren und fließen in den Kolben zurück*. Die Vorlage bleibt somit frei von Schwefel- oder Phosphorsäure und kann unmittelbar zur acidimetrischen Fluorbestimmung benutzt werden.

Als Bestätigung mögen 20 Destillationen dienen, die mit einem Rohphosphat von etwa 4% F-Gehalt durchgeführt wurden. Zum Aufschluß diente 75%ige Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160—170° C. Die acidimetrischen Titrationsen im Destillat erbrachten einen fast übereinstimmenden Wert gegenüber dem als sicher geltenden Wert der colorimetrischen Methode. Auch Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid wurden nach beiden Bestimmungsmethoden praktisch 100%ig wiedergefunden.

Literatur

¹ TIEDEMANN, E., diese Z. **146**, 415 (1955).

E. TIEDEMANN, Castrop-Rauxel, Friedhofstr. 5.

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität des Saarlandes,
Abteilung Homburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. R. AMMON)

Direkte Photometrierung von Zucker-Farbreaktionen auf Papier

Von

HANS WOHNLICH

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. November 1955)

Seit man die steigende Bedeutung der Papierchromatographie für chemische Analysen erkannt hatte, wurde auch gleichzeitig nach Methoden der direkten quantitativen Auswertung der farbigen Chromatogrammflecken auf dem Papier gesucht.

Im Folgenden sei eine Methode beschrieben, welche die direkte optische Ausmessung von Farbintensitäten auf dem Papier rasch und mühelos gestattet. Das Verfahren soll am Beispiel der Zucker erläutert werden, die mit Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC), mit Benzidin bzw. mit Phosphormolybdänsäure zur Reaktion gebracht worden waren. Als Meßgerät diente das PULFRICH-Photometer von Zeiss.

Methodik: Zunächst wurden Eichkurven für die verschiedenen Farbreaktionen in der Weise angelegt, daß mittels einer Blutzuckerpipette kreisrunde Flächen mit je 0,02 ml der einzelnen Zuckerlösungen verschiedener Konzentration auf Schleicher

* Der ergänzende Apparateteil wird ebenso wie die Gesamtapparatur von der Firma K. Fleischhacker, Dortmund-Aplerbeck, hergestellt. Die Apparatur steht unter Gebrauchsmusterschutz F. 10—114/42—1. G.m.

& Schüll-Papier 2040a aufgetragen und mit den genannten Reagentien besprüht wurden, so daß rote (Formazan) bzw. braune (Benzidin) bzw. blaue (Molybdänblau) Flecken entstanden.

Zur Erzielung verschieden großer Flächen, die planimetriert wurden, wurden die aufgetragenen Flüssigkeitstropfen verschieden lang mit dem Föhn getrocknet oder bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis das Maximum der Flächenausdehnung erreicht war. Die Methoden der Farbentwicklung seien als bekannt vorausgesetzt (siehe z. B. WALLenfels⁴, TREVELYAN³, Stöhr², Block¹).

Die so präparierten Papiere wurden nun in Streifen von der Breite der Küvettenhalteröffnung geschnitten und mit Hilfe des beweglichen Teiles des Bodens des Küvettenhalters, der sonst die Küvette aufzunehmen hat, gegen die runde Öffnung für den Strahlenkegel in senkrechter Lage so angepreßt, daß der Farbflecken möglichst zentriert durchstrahlt wurde (Abb. 1). Auf der gegenüberliegenden Seite wurde ein analog behandelter Papierstreifen ohne Zuckerflecken in der gleichen Weise angebracht (siehe Schema). Die Ablesung der Extinktionswerte erfolgte mit Hilfe der Filter L_2 (grün) für die Farben Rot und Braun, und S_{57} für Molybdänblau.



Abb. 1. Einschieben des Papierchromatogramms in das Stufenphotometer

Zur Entwicklung von Molybdänblau wurden die mit Phosphormolybdänsäure besprühten Papierstreifen in den 2 Hälften eines Korks festgeklemmt, in einen mit Wasserdampf gesättigten, weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von 3 Liter Inhalt gehängt und so 3 min dem Dampf von 100° C ausgesetzt. An einer Stelle war der Kork zur Vermeidung von Überdruck durchbohrt.

Als optimale Temperatur zur Entwicklung des Formazanrotes wurde nach zahlreichen Probeversuchen 50° C in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre befunden. Die Dauer der Einwirkung betrug 10 min. — Die Chromatogramm-flecken wurden nach Trennung von Fructose-Glucosegemischen in analoger Weise ausgewertet.

Die Farbflächen können entweder die kreisförmige Öffnung des Küvettenhalters gerade ausfüllen (3 cm²), sie können den Querschnitt des Strahlenbündels übertreffen, aber auch kleiner sein als dieser.

Die Eichkurven gelten für die Fläche des Strahlenquerschnittes von 3 cm². Um auch größere Flächen auswerten zu können, werden die Extinktionswerte auf die Eichfläche zurückgeführt, was nach folgender Formel geschehen kann: $c_1 = c_2 \cdot F_2/F_1$, wobei F_1 die Fläche des Probetropfens = Eichfläche von 3 cm², F_2 die neue größere Fläche, c_2 den gemessenen Extinktionswert, c_1 den gesuchten, d. h. aus der Formel berechneten Extinktionswert darstellt. Mit andern Worten: Der E.-Wert für c_2 ist mit dem vergrößernden Faktor F_2/F_1 zu multiplizieren. Hat man also den korrigierten E.-Wert auf diese Weise gewonnen, so kann mit ihm in die Eichkurven eingegangen und der dazugehörige μ g-Wert des betreffenden Zuckers ermittelt werden.

Auf diese Weise wurden folgende Kurven erzielt: Für *Formazan* (Abb. 2) ergab sich auf halblogarithmischem Papier eine lineare Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration in einen Bereich von 0–4 μg (Linie gekrümmt). Von da ab gilt die Beziehung $E = K \cdot \log c$; speziell für Formazan: $E = 1,2 \log c - 0,1$ bis zur Grenze der Ablesbarkeit von 72 μg . Für Benzidin (Abb. 3) ergab sich eine analoge Beziehung, nur mit einer anderen Konstanten K . Die Konstanten K geben ja die Steigung der Kurven

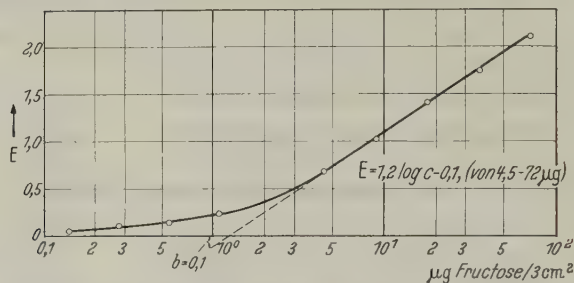


Abb. 2. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration bei Formazanflecken (Fructose)

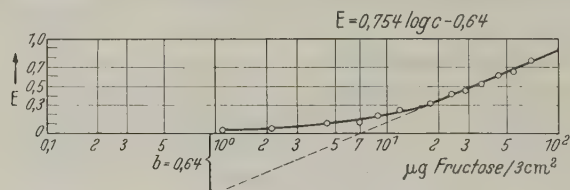


Abb. 3. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration bei Benzidin (Fructose)

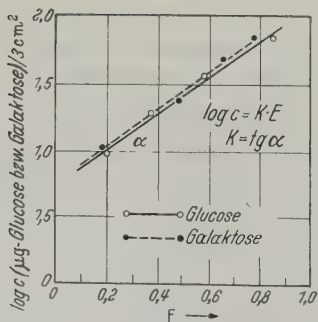


Abb. 4

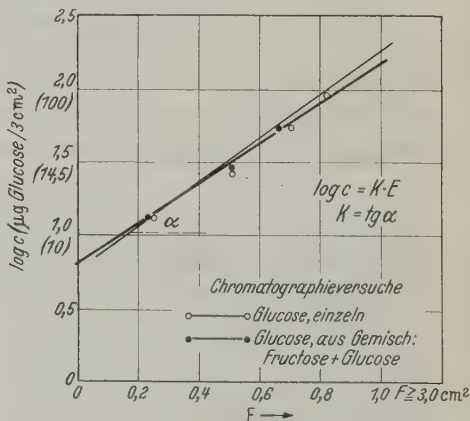


Abb. 5

Abb. 4. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration für Glucose und Galaktose allein (Benzidin). Vgl. dazu Abb. 5, wo Glucose aus Papierchromatogrammen im Gemisch mit Fructose bestimmt wurde

Abb. 5. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration nach papierchromatographischer Trennung von Glucose aus Fructose-Glucosegemischen (Benzidin)

wieder und sind für die einzelnen Farben charakteristisch*. Die Kurven genügen der allgemeinen Formel: $y = ax + b$, wobei die b -Werte (für Formazan = $-0,1$, für Benzidin = $-0,64$) die Lage der Kurve zum Nullpunkt wiedergeben.

Die Abb. 4 und 5 zeigen die Verhältnisse, wie sie sich bei der Trennung von Glucose aus dem Gemisch Fructose-Glucose im Vergleich zur Glucose allein ergeben. Man erkennt so gut wie keine Unterschiede zwischen den beiden Kurven, die diesmal auf normalem mm-Papier aufgetragen wurden, wobei die Abszisse die E -Werte, die Ordinate die Logarithmen der Konzentrationen c enthält. (Gegenüber Abb. 2 und 3 sind hier Ordinate und Abszisse der besseren Übersichtlichkeit wegen vertauscht.) Die Kurve für Galaktose läuft parallel mit der von Glucose (Abb. 4).

Sind die Flächen kleiner als der Strahlenbündelquerschnitt, so sind,

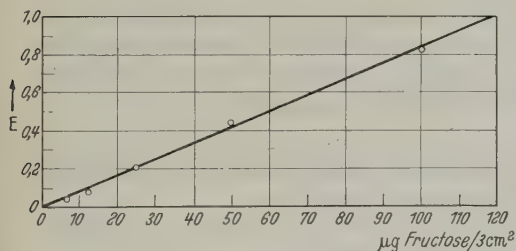


Abb. 7

Abb. 7. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration bei Phosphormolybdänblauflecken (Fructose)

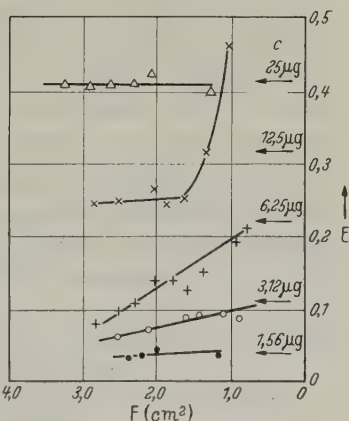


Abb. 8

Abb. 8. Extinktion E als Funktion der Fläche F bei konstanter Konzentration c (μg Glucose) für verschiedene c -Bereiche

wie aus Abb. 6 hervorgeht, so gut wie keine Abweichungen von dem Gesetz $\log c = K \cdot E$ zu beobachten (Konstante Fläche in verschiedenen Flächenbereichen bei verschiedener Konzentration).

Für Fructose ergab sich mit der Phosphormolybdänblaufärbung praktisch über den ganzen Meßbereich, d. h. bis zur Grenze der Ablesbarkeit, die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes (Abb. 7).

* Das BEERSche Gesetz gilt hier in einem längeren Bereich, nämlich von 0 bis ungefähr $18 \mu\text{g}$.

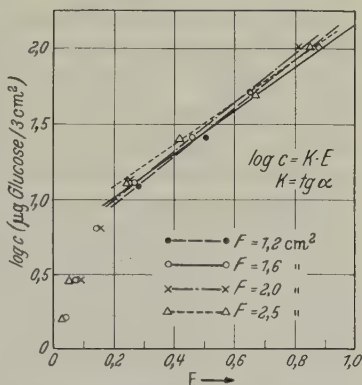


Abb. 6. Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration bei verschiedenen Flächen (F) der Benzidinlecken

Das BEERSche Gesetz gilt also offensichtlich umso länger, je kurzwelliger die betreffende Farbe der Zuckerreaktion ist.

Abb. 8 (S. 5) veranschaulicht die Abhängigkeit der Extinktion von der Fläche für ein und dieselbe Konzentration in verschiedenen Konzentrationsbereichen. Man erkennt, daß bei hohen Konzentrationen von beispielsweise $25 \mu\text{g}$ je Flecken die Fläche, auch wenn sie bis nahezu 1 cm^2 absinkt, auf die Extinktion praktisch ohne Einfluß ist. Man kann also die Formeln und Eichkurven auch für Flächen, die erheblich kleiner als 3 cm^2 sind benutzen, ohne einen wesentlichen Fehler zu machen. Analoges gilt für den Wert $12,5 \mu\text{g}$, wenngleich hier bei den niedrigen Werten von 1 bis $1,5 \text{ cm}^2$ schon eine Zunahme des E.-Wertes mit abnehmender Fläche bemerkbar wird. Bei $6,25 \mu\text{g}$ nimmt die Extinktion mit absinkender Fläche linear stark zu. In diesem Bereich ist also die genannte Formel $E = K \cdot \log c$ nicht anwendbar, wenn die Fläche in den gezeigten Grenzen variiert. Für diese Fälle ist es notwendig, spezielle Eichkurven anzulegen. Dagegen ändert sich für ganz kleine Mikrogrammwerte von 3 bis 1,6 abwärts der E.-Wert mit abnehmender Fläche nur wenig, d. h. auch hier können innerhalb der Fehlergrenze der Methode, die etwa 3—5% beträgt, die angegebenen Eichkurven so wie bei den höheren Mikrogrammwerten benutzt werden. Solche Fälle kommen aber in der Praxis kaum vor, da man es in der Papierchromatographie im allgemeinen mit wesentlich größeren Flächen zu tun hat.

Das Verfahren ist auch noch auf Zuckerflecken anwendbar, die von der üblichen Kreisform nach papierchromatographischer Trennung gewöhnlich etwas abweichen. Wie Tab. 1 zeigt, ergeben sich beinahe identische Werte von Probetropfen (I) und Chromatogrammflecken (II). Mithin ist

Tabelle 1. *Extinktionswerte von Probetropfen (I) und Chromatogrammflecken (II) gleicher Fläche, aber verschiedener Form*

c = Konzentration in $\mu\text{g}/3 \text{ cm}^2$; F = Fläche in cm^2 des Probetropfens bzw. Chromatogrammfleckens; E = Extinktion

	1.			2.		
	c	F	E	c	F	E
(I)	25	3,6	0,40	50	2,8	0,62
(II)	25	3,6	0,39	50	3,0	0,62

die Verteilung der einzelnen Moleküle auf die durchstrahlte Fläche — selbstverständlich in bestimmten Grenzen — auf den E.-Wert ohne wesentlichen Einfluß. Im übrigen hat man es ja in der Hand, Form und Größe des Tropfens des zu analysierenden Gemisches so zu wählen, daß nach der Chromatographie für die photometrische Auswertung optimale Flächen entstehen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die direkte Photometrierung von Zuckerfarbreaktionen mit Hilfe des Zeiss'schen Stufenphotometers gestattet. Es ergibt sich, daß das BEERSche Gesetz in einem umso längeren Bereich (von 0 an gerechnet) Gültigkeit hat, je kurzwelliger die jeweils untersuchte Farbe ist. Im übrigen gilt die Beziehung: $E = K \cdot \log c$. Extinktionswerte von Flächen, die größer sind als der Strahlenbündelquerschnitt, können durch entsprechende Korrekturfaktoren auf die Eichwerte (3 cm^2) zurückgeführt werden.

Sind die Flächen kleiner als der Querschnitt des Strahlenbündels, so gelten die genannten Gesetze ebenfalls, ohne daß eine Korrektur angebracht werden muß, für Konzentrationen in der Größenordnung von 25 bis $12,5 \mu\text{g}$ je Farbflecken, während für Mikrogrammwerte unterhalb $12,5$ bis $3,0 \mu\text{g}$ eine deutliche, indirekte lineare Beziehung zwischen Extinktion und Fläche bei konstanter Konzentration zu beobachten ist. Bei ganz kleinen Mikrogrammwerten von 3 bis 0 vermindert sich der Einfluß der Fläche auf den E.-Wert wieder deutlich. Auch für Flächen, die nicht ganz kreisförmig sind, läßt sich unter den genannten Bedingungen das beschriebene Gesetz anwenden, woraus hervorgeht, daß die Extinktion weitgehend von der Molekülverteilung auf gegebener Fläche unabhängig ist.

Literatur

¹ BLOCK, R. J.: A Manual of Paper Chromatography, New York 1955. — ² STÖHR, R.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **222**, 261 (1933); vgl. diese Z. **111**, 70 (1937/38). — ³ TREVELYAN, W. E., D. P. PROCTER and J. S. HARRISON: Nature (London) **166**, 444 (1950); vgl. diese Z. **137**, 115 (1952/53). — ⁴ WALLENFELS, K.: Naturwissenschaften **37**, 491 (1950); vgl. diese Z. **135**, 201 (1952).

Dr. HANS WOHNLICH, Urologische Klinik der Univ. des Saarlandes, Abt. Homburg (Saar), Labor, Bau 24

Bolidens Gruvaktiebolag, Skelleftehamn (Schweden)

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat

Von

KAARINA LOUNAMAA

(Eingegangen am 19. November 1955)

Unter den zahlreichen Reagentien, die für die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mit Erfolg eingesetzt worden sind, ist wohl die Diäthylthiocarbaminsäure (DDTC) eine der am besten untersuchten. In Ana-

lysen, in denen das Verhältnis des Kupfers zu anderen mit DDTC reagierenden Metallen ziemlich vorteilhaft ist, wie z. B. bei organischen Proben, wird schon besonders infolge der durch die Anwendung des Komplexons gewährleisteten Selektivierung von DDTC eine durchaus befriedigende Methode der Kupferbestimmung erzielt. Wenn es sich aber darum handelt, Kupfer als Verunreinigung in Metallen zu bestimmen, die ebenfalls mit DDTC reagieren, sind besondere — teils noch nicht ganz geklärte — Maßnahmen zu treffen. Freilich hat POHL⁵ vor kurzem eine Universal-methode für die Kupferbestimmung bekanntgegeben, die auch verwendet werden kann, um Kupfer in Blei zu bestimmen. Nach POHL stört Wismut nicht die Bestimmung des Kupfers, da es bei Anwesenheit von Blei nicht mit DDTC zu extrahieren ist. Jedoch stößt diese Methode auf Schwierigkeiten aus folgenden Gründen. Erstens haben CHENG, BRAY u. MELSTED² und auch wir festgestellt, daß man Wismut mit Erfolg mittels DDTC in Blei bestimmen kann, wenn man Kupfer mit Cyankalium und Blei mit Komplexon maskiert. Bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Kupfers ($440\text{ m}\mu$) entsprechen $10\text{ }\mu\text{g}$ Kupfer etwa $280\text{ }\mu\text{g}$ Wismut. Zweitens liegt das Gleichgewicht DDTC-Kupfer-Blei-Komplexon für die analytische Bestimmung des Kupfers ziemlich unvorteilhaft. Obgleich das Kupfer sich aus einer ammoniakalischen, Komplexon enthaltenden Lösung leicht extrahieren läßt, ist in Anwesenheit eines großen Überschusses von Blei eine hundertprozentige Ausbeute des Kupfers schwierig und nur mit sehr gründlichem Extrahieren zu erzielen. Um die erwähnten Schwierigkeiten zu beseitigen, war eine Neuentwicklung der existierenden Methoden nötig.

STRAFFORD, WYATT u. KERSHAW⁶ haben für die extraktive *Trennung* des Kupfers aus saurer Lösung ein säurebeständigeres Derivat der Diäthyl-dithiocarbaminsäure, nämlich Diäthylammoniumdiäthylidithiocarbaminat (DADDTC), vorgeschlagen. Wie wir schon in Vorversuchen feststellen konnten, ist das Kupfer mit diesem Reagens aus saurer Lösung in Anwesenheit eines großen Überschusses von Blei in einer Operation vollkommen extrahierbar, was einen erheblichen Vorteil gegenüber der Extraktion aus ammoniakalischer komplexonhaltiger Lösung bietet. WYATT⁷ hat die Anwendung des Reagenses auch für die *Bestimmung* des Kupfers vorgeschlagen.

Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Messungen haben gezeigt, daß die Absorptionskurve der DADDTC-Kupferverbindung mit der für die analoge DDTC-Verbindung von BODE¹ dargestellten völlig übereinstimmt. Dies gilt bis zu der Wellenlänge $400\text{ m}\mu$, wo die Eigenabsorption des Reagenses vorzuherrschen beginnt. Die Absorption der DADDTC-Bleiverbindung beginnt bei etwa $420\text{ m}\mu$; deswegen stört das aus stark saurer Lösung nur in geringen Mengen extrahierbare Blei die bei größeren Wellenlängen auszuführende Kupferbestimmung nicht.

Für die Bestimmung des Kupfers wurden auf dieser Grundlage die folgenden zwei Methoden entwickelt.

1. Die unmittelbare Bestimmung des Kupfers in reinem Blei

Die DADDTC-Kupferverbindung besitzt eine wenn auch verhältnismäßig schwache Absorption etwa bei 600 m μ . Die sehr gründlichen Arbeiten von BODE¹ zeigen, daß von allen Elementen, die aus saurer Lösung mit DADDTC extrahierbar sind, nur Kupfer und Eisen auf dieser Wellenlänge absorbieren. Somit ist schon eine prinzipielle Möglichkeit der Kupferbestimmung vorhanden, da Eisen so gut wie niemals in mehr als sehr geringen Spuren in Blei vorkommt.

Bei der Wellenlänge 600 m μ ist keine große Empfindlichkeit zu erzielen. Bei Messungen im Bereich von 100—500 μ g Kupfer je 10 ml Chloroform stellt man eine strenge Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes fest. Wismut, das aus saurer Lösung unter gleichen Verhältnissen wie Kupfer extrahiert wird, gibt keine Absorption bei dieser Wellenlänge. Jedoch ist die Löslichkeit der Wismutverbindung in Chloroform begrenzt, und größere Mengen als 15 mg Wismut können nicht ohne Störungen, Niederschlagbildung und schlechte Trennbarkeit der Phasen bei der zu empfeh-

Tabelle 1. *Unmittelbare colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat*

Cu angewandt μ g		In Anwesenheit von	Extinktion* bei 600 m μ 1 cm- Küvetten		Cu gefunden μ g**		Ausbeute %	
—	—	—	0,001	0,003	<1	<2	—	—
25	25	—	0,045	0,047	26,1	27,2	104,5	108,5
50	50	—	0,086	0,087	49,8	50,4	99,6	100,8
100	100	—	0,168	0,169	97,5	98,1	97,5	98,1
200	200	—	0,342	0,345	198,5	200,0	99,2	100,0
300	300	—	0,520	0,519	301,5	301,0	100,5	100,3
400	400	—	0,684	0,685	396,5	397,0	99,2	99,3
600	600	—	1,032	1,034	599,0	600,0	99,8	100,0
300	300	2,5 mg Bi, 1 g Pb	0,520	0,523	301,5	304,5	100,5	101,5
300	300	5 mg Bi	0,518	0,520	300,5	301,5	100,2	100,5
300	300	10 mg Bi, 1 g Pb	0,519	0,521	301,0	302,0	100,3	100,7
300	300	5 mg Bi, 1 mg Ag	0,509	0,516	295,5	299,5	98,3	99,8

Blei eingewogen, g			Cu gefunden μ g			Cu im Blei %	Andere Elemente im Blei %
4,003	4,002	4,002	88,0	88,5	87,0	0,00220; 0,00221; 0,00218	Bi 0,0025 Ag 0,0012
1,001	1,000	2,002	238	239	476	0,0238; 0,0239; 0,0238	Bi 0,052 Ag 0,030

* Alle E-Werte sind Mittelwerte von drei Messungen.

** Nach der Kurve berichtigte Werte.

lenden Methode mit 10 ml Chloroform extrahiert werden. Die gleiche Schwierigkeit macht sich bei der analogen Silberverbindung noch mehr erkennbar. Die unmittelbare Bestimmung wird dadurch praktisch auf Proben begrenzt, in welchen der Kupfergehalt mindestens 0,001% beträgt, und die höchstens die 100fache Menge Wismut und höchstens die 3fache Menge Silber gegenüber Kupfer enthalten.

Die Trennung und Bestimmung des Kupfers gestaltet sich also wie folgt.

Reagentien: Destillierte Überchlorsäure, „zur Analyse“, auf Kupfer geprüft. — 1%ige Lösung von Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat in Chloroform.

Bestimmung: Man löst eine 100—500 μg Kupfer enthaltende Menge der Bleiprobe in Überchlorsäure und kocht bis zum Austreiben der Chlorwasserstoffsäure und bis die Lösung völlig klar geworden ist. Die Lösung wird dreifach mit Wasser verdünnt und soll dabei mindestens 3 n an Überchlorsäure sein. Hierauf schüttelt man in einem Scheidetrichter 1 min mit genau 10,0 ml DADDTc-Lösung.

Die Chloroformphase wird abgetrennt, nach Filtrierung durch ein trockenes, reines Filtrierpapier ohne Verzögerung in die Küvette übergeführt und sofort bei 600 $m\mu$ gemessen. Die Farbe ist zwar sehr beständig, zwecks Erzielung höchster Genauigkeit muß aber darauf geachtet werden, daß kein Chloroform verdampft. Deshalb ist die sofortige Messung notwendig. Die Eichkurve wird mit einer vorher extrahierten Bleilösung hergestellt, der man bekannte Kupfermengen zusetzt.

Wie aus Tab. 1 (S. 9) ersichtlich ist, läßt die Genauigkeit nur wenig zu wünschen übrig, was natürlich auf die geringe Anzahl der anzuwendenden Operationen zurückzuführen ist.

2. Die Bestimmung des Kupfers in Blei, das größere Mengen von Wismut und anderen Metallen enthält

In Anwesenheit von Wismut können kleine Mengen Kupfer ($< 50 \mu\text{g}$) nicht mehr nach dem vorstehend beschriebenen einfachen Verfahren bestimmt werden. Die selektive, aber wenig empfindliche Absorption bei 600 $m\mu$ ist aus den S. 9 angegebenen Gründen nur sehr eingeschränkt brauchbar; das viel empfindlichere Absorptionsmaximum bei 440 $m\mu$ wird von Wismut und von anderen Metallen gestört (vgl. BODE¹). Wir suchten deshalb nach einem anderen Verfahren. Bekanntlich läßt sich Kupfer auf Grund der unterschiedlichen Stärke der Cyankomplexe vorzüglich von Wismut und Blei trennen. Es ist aber schwer, das Kupfer in der cyanidhaltigen Lösung zu bestimmen. Die Zerstörung der Cyankomplexe durch Abrauchen mit Schwefelsäure ist gangbar, aber umständlich. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, Kupfer aus der Differenz zu bestimmen, indem man die Lichtabsorption der mit und ohne KCN erhaltenen Extrakte mißt und voneinander subtrahiert. Auch dieses Verfahren ist unbefriedigend. Wir erhofften bessere Ergebnisse von der Zerstörung der Cyankomplexe durch Formaldehyd. Soweit bekannt ist, hat man diese Reaktion bisher in der quantitativen Spurenanalyse nicht angewendet. Man weiß aber, daß die Cyankomplexe von Zink, Cadmium, Nickel usw. von Formaldehyd glatt zerstört werden, der sehr beständige

Kupferkomplex dagegen in alkalischer Lösung von Formaldehyd nicht angegriffen wird⁴. In stark saurer Lösung ist der Kupferkomplex gegenüber Formaldehyd nach unseren Versuchen bedeutend weniger fest. Er wird vielmehr so weit angegriffen, daß sich das Kupfer glatt mit DADDTC extrahieren läßt. Damit ist eine brauchbare Grundlage für die Kupferbestimmung auch in fremdmetallhaltigen Bleisorten gegeben.

Wie immer bei Bestimmung von sehr kleinen Mengen Kupfer mittels einer Methode, bei der mehrere Reagentien und Operationen zur Anwendung kommen, gab es auch hier Schwierigkeiten, teils wegen der sich in den Reagentien befindenden Spuren von Kupfer, teils wegen der Kupferverunreinigungen aus dem Laboratorium, wo Kupfer als solches in verschiedenen Formen eine beherrschende Rolle als Analysenobjekt spielt. Diese Schwierigkeiten konnten durch Reinigung der Reagentien mit Dithizon sowie durch peinliche Vorsicht beim Arbeiten größtenteils vermieden werden.

Reagentien. Überchlorsäure sowie Salzsäure wurden destilliert, gegebenenfalls wurden auch undestillierte Säuren „zur Analyse“ nach Prüfung auf Kupfer benutzt. Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat: 0,2% ige Lösung in Chloroform. Ammoniumcitrat: 50 g Citronensäure werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak auf pH 9 gestellt, auf 1 Liter verdünnt und mit Dithizon gereinigt. Cyankalium: Hopkin & Williams Ltd., „Reagent for determination of lead in food-stuffs“, 5% ige wäßrige Lösung. Formaldehyd: 40% ige Lösung, mit Dithizon gereinigt.

Arbeitsvorschrift: Eine 10—50 μ g Kupfer enthaltende Menge Blei wird in Überchlorsäure gelöst und die Lösung auf 50—100 ml so verdünnt, daß sie etwa 3 n an Überchlorsäure ist. Aus dieser Lösung wird das Kupfer durch zweimalige Extraktion mit je 5 ml DADDTC-Lösung getrennt. Die vereinigten Extrakte werden danach mit je etwa 10 ml Ammoniumcitrat- und Cyankaliumlösung in einem Schütteltrichter extrahiert. Die Chloroformlösung wird möglichst genau getrennt und beseitigt. Die wäßrige Phase wird mit 3—4 ml Chloroform gewaschen. Jegliche Reste des Chloroforms im Schütteltrichter können einen negativen Fehler oder auch einen positiven Fehler im Analysenresultat hervorrufen. Die wäßrige Lösung wird mit 3 ml Formaldehydlösung gemischt, umgeschüttelt und mit 5 ml Salzsäure versetzt. Nach Erkalten wird die Lösung mit genau 10,0 ml DADDTC-Lösung extrahiert und das Kupfer in dem Extrakt absorptiometrisch bei 440 $m\mu$ bestimmt.

In Tab. 2 (S. 12) sind einige Resultate der ausgeführten Zusatzversuche und Bestimmungen wiedergegeben. Obwohl die Präzision der Bestimmungen nicht so gut ist wie in der „unmittelbaren Methode“ (S. 9), ist die Genauigkeit doch befriedigend.

Man erkennt, daß sich Mengen von 5—50 μ g Cu mit einem mittleren Fehler von 0,3—1 μ g bestimmen lassen, was bei einer Einwaage von 0,5 bis 10 g Blei Gehalten von 0,00005 bis 0,01% Cu entspricht. Bei entsprechender Verdünnung kann die obere Grenze der Bestimmbarkeit 10—50mal erhöht werden; eine kleinere Einwaage dagegen ist nicht zu empfehlen. Zur Bestimmung von noch kleineren Mengen Kupfer (etwa 1 μ g und weniger) könnte natürlich die Anwendung von Dithizon heran-

Tabelle 2. *Colorimetrische Bestimmung des Kupfers im Blei mittels DADDTC nach Trennung als Cyanidkomplex*

Cu angewandt μ g		In Anwesenheit von	Extinktion bei 440 m μ		Cu gefunden μ g**		Ausbeute %	
0	0	— Kupfer	0,008	0,006	0,4	0,3	—	—
5,15	5,15	— aus reiner	0,124	0,118	5,9	5,6	109	103
10,3	10,3	— HClO ₄ -	0,229	0,225	11,0	10,8	104	102
20,6	20,6	— saurer	0,430	0,429	20,6	20,5	98,6	98,2
30,9	30,9	— Lösung	0,646	0,646	31,0	31,0	99,3	99,3
41,2	41,2	—	0,868	0,859	41,5	41,1	100,0	98,8
51,5	51,5	—	1,06	1,08	50,8	51,8	98,2	100,0
20,6	20,6	Kupfer nach Trennung	0,455	0,458	21,8	21,9	99,0	99,5
30,9	30,9	„ „ „	0,679	0,677	32,5	32,4	100,5	100,2
—	—	„ „ „	0,027	0,029	1,3*	1,4*	—	—
30,9	30,9	250 μ g Ag, 1 g Pb	0,658	0,665	31,6	31,9	97,8	98,6
30,9	30,9	500 μ g Ag, 1 g Pb	0,679	0,684	32,5	32,8	100,8	101,5
—	—	1 mg Bi, 1 g Pb	0,029	0,033	1,4*	1,5*	—	—

Blei eingewogen g	Cu gefunden μ g ***			Cu im Blei %	Andere Elemente im Blei %
2,00; 2,00; 2,00	15,5	16,2	15,4	0,000775, 0,000810, 0,000770	Bi0,029 Ag0,017
2,00; 2,00; 3,00	3,6	3,9	3,8	0,00018, 0,00019, 0,00019	Bi0,0025 Ag0,0012

* Als Blindprobe anzusehen. Aus allen Bestimmungen subtrahiert (1,4 μ g).

** Nach der Kurve berichtigte Werte.

*** Anstatt 10 ml CHCl₃-Lösung sind hier nur 5 ml gebraucht worden.

gezogen werden. Auch dabei sollte die Trennung selbst mittels DADDTC vorgenommen werden. Da die Löslichkeit der entsprechenden Silberverbindung in Chloroform begrenzt ist, darf die Menge des Silbers in der zu extrahierenden Lösung 50 μ g nicht übersteigen. Eine größere Menge ist durch Fällung als Chlorid zu beseitigen, wenn eine hohe Genauigkeit in der Kupferbestimmung erzielt werden soll. Von anderen Elementen, die sich wie Kupfer und Wismut in saurer Lösung extrahieren lassen, nämlich Eisen(III), Arsen, Zinn, Antimon^{6, 8}, hat nur das erstgenannte eine merkbare Absorption bei 440 m μ . Auch in diesem Falle kann die Störung leicht beseitigt werden, indem man das Eisen(III) z. B. mit Hydrazinhydrochlorid reduziert und dadurch seine Extraktion verhindert. Die Methode der Kupferbestimmung ist also sehr selektiv und für die meisten, auch sehr komplizierten Analysen anwendbar.

Zusammenfassung

Für die Trennung des Kupfers von Blei bei Anwesenheit von großen Mengen Wismut wird die unmittelbare Extraktion der überchlorsauren

Lösung mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat vorgeschlagen. Die Bestimmung des Kupfers wird danach durch die Messung der Absorption des Extraktes bei 600 m μ ausgeführt. Wegen der einfachen Durchführung wird eine sehr gute Genauigkeit bei Bestimmung von 100 bis 500 μ g Cu in Anwesenheit von 1—10 g Pb erzielt.

Zur Bestimmung von noch kleineren Mengen Kupfer in Anwesenheit eines großen Überschusses Wismut und Blei wird eine neue Methode entwickelt. Auch dabei werden Kupfer wie auch Wismut zunächst mittels Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat von anderen Metallen extraktiv getrennt. Aus dem Extrakt wird dann aber mittels Cyanid nur das Kupfer in die wäßrige Phase zurückgeschüttelt. Nach Zerstörung des Cyanidüberschusses mit Formaldehyd in saurer Lösung wird das Kupfer aufs neue mit dem Reagens extrahiert und die Absorption des Extraktes bei 440 μ g gemessen. Diese Methode gestattet die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Kupfer (etwa 5—50 μ g) in Anwesenheit eines großen Überschusses Blei und Wismut. Das Verfahren ist sehr selektiv für Kupfer.

Literatur

¹ BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — ² CHENG, K. L., R. H. BRAY and S. W. MELSTED: *Analyt. Chemistry* **27**, 24 (1955); vgl. diese Z. **148**, 227 (1955). — ³ FEIGL, F., u. H. J. KAPULITZAS: *Mikrochemie*, Emich Festschrift 128, (1930); vgl. diese Z. **88**, 130 (1932). — ⁴ KRUMHOLZ, P., u. F. HÖNEL: *Mikrochim. Acta* **2**, 177 (1937); vgl. diese Z. **118**, 270 (1939/40). — ⁵ POHL, H.: *Anal. chim. Acta* **12**, 54 (1955); vgl. diese Z. **148**, 198 (1955). — ⁶ STRAFFORD, N., P. F. WYATT and F. G. KERSHAW: *Analyst* (London) **70**, 232 (1945). — ⁷ WYATT, P. F.: *Analyst* (London) **78**, 656 (1953); vgl. diese Z. **149**, 147 (1956). — ⁸ WYATT, P. F.: *Analyst* (London) **80**, 368 (1955).

Frau Dipl.-Ing. KAARINA LOUNAMAA, Dalavägen 59, Fagersta (Schweden)

Aus dem Laboratorium der A. G. f. Zinkindustrie vorm. W. Grillo,
Duisburg-Hamborn

Der Einfluß des Methanols auf die Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung

Von

E. EBERIUS und W. KOWALSKI

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. November 1955)

E. BONAUGURI u. S. SENIGA¹ haben festgestellt, daß bei Verwendung von Methanol in der Titrationsvorlage „bei allen Titrationen das Verhältnis Wasser-Methanol eine Rolle spielt“ und „daß man für ein und

dieselbe Menge Wasser einen unterschiedlichen Verbrauch an KARL-FISCHER-Reagens erhält, wenn dieses Wasser in unterschiedlichen Mengen Methanol gelöst vorliegt“. Dieser experimentell fundierte und klar ausgesprochene Befund ist für die Wasserbestimmung mit FISCHER-Lösung von außerordentlicher Bedeutung, da er sowohl die Zuverlässigkeit der verbreiteten Titerstellung mit Titermethanol als auch die Richtigkeit aller unter Verwendung von Methanol in der Vorlage erhaltenen Titrationsergebnisse in Frage stellt. Andererseits steht außer Zweifel, daß das Methanol als wesentlicher Bestandteil der FISCHER-Lösung stabilisierend² und nicht titerverzerrend wirkt, und daß es eine unübersehbare Fülle von Wasserbestimmungen in Gegenwart von wenig und viel Methanol gibt, deren Ergebnisse „richtig“ sind, entweder bestätigt durch das exakte Wiederfinden des eingewogenen Wassers oder durch Paralleluntersuchungen mit anderen Präzisionsmethoden. Schließlich sei auf die vorzügliche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hingewiesen, die geradezu ein Charakteristikum der mitgeteilten Untersuchungsreihen von Analytikern ist, die sich eingehend, und meist mit Methanol in der Vorlage, mit der FISCHER-Titration beschäftigt haben.

Im Verlauf einer Untersuchung des Chemismus der FISCHER-Lösung und ihrer Umsetzung mit Wasser haben wir die Mitteilung der italienischen Autoren zum Anlaß genommen, dem Einfluß vorgelegten Methanols auf Titer und Titration eingehend nachzugehen.

Die Befunde von BONAUGURI und SENIGA

In einem Diagramm mit Wassermengen von 0—40 mg als Abszisse und einem Verbrauch an FISCHER-Lösung von 0—14 ml als Ordinate ist der Verbrauch für steigende Mengen Wasser, nämlich für Wasser allein, für Methanol + Wasser im Verhältnis A, desgleichen für B (B enthält weniger Wasser als A) und für reines Methanol eingetragen. Bei gleichen Wassergehalten steigt der Verbrauch an FISCHER-Lösung mit wachsendem Methanolgehalt. Leider ist letzterer nicht angegeben, so daß die folgenden, aus dem Diagramm für 30 mg errechneten Titerwerte nur orientierend sind:

	Reines Wasser	Lösung A	Lösung B	Reines Methanol	
Titer	3,2	3,0	2,8	2,4	mg W/ml FL

Die wiedergegebenen 4 Geraden, die keineswegs selbstverständlich einen gemeinsamen, bei 0 liegenden Nullpunkt haben, und mit wachsenden Wassergehalten auseinanderstreben, besagen zweierlei: 1. daß der Nur-Wasser-Titer durch Methanol gedrückt wird, und 2., daß die Titerminderung eine Funktion des Verhältnisses Wasser-Methanol ist. Aus einer Tabelle, hier in Abb. 1 graphisch wiedergegeben, ergibt sich zwar ebenfalls eine Titerminderung durch Methanol, aber, und das ist be-

sonders bemerkenswert, ein Ansteigen der unter dem Nur-Wasser-Titer liegenden Werte trotz wachsender Methanolvorlage bei gleichem Wasser/Methanol-Verhältnis.

Nach Abb. 1 sind die Verhältnisse wahrscheinlich noch verwickelter als nach den vorher referierten Befunden. Zu ihrer Aufklärung wurden mehrere Serienuntersuchungen angesetzt.

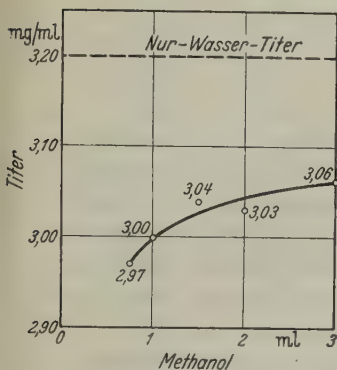


Abb. 1. Titerminderung nach BONAUGURI u. SENIGA

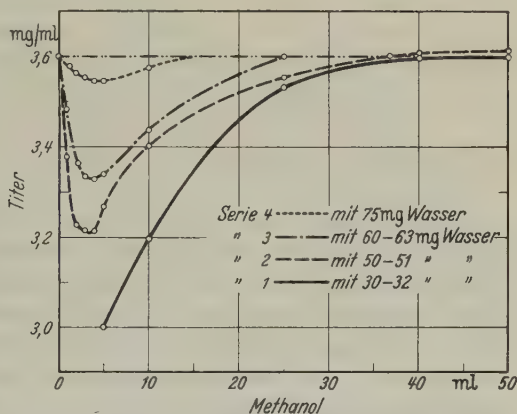


Abb. 2. Titerbeeinflussung durch vorgelegtes Methanol

Methode

Um den Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der Wasserhaut der Gefäße einzuschränken, wurden zu den Titrationen 100 ml-Erlenmeyer-Langschliffkolben, ungefettet, verwendet, bei 120° C getrocknet und über Calciumchlorid aufbewahrt. Das Handhaben, Pipettieren und Mischen ging in einem geräumigen, durch eine Glasscheibe verschlossenen und mit Calciumchlorid trockengehaltenen Kasten vor sich, zugänglich durch seitlich eingelassene Gummihandschuhe⁶. Titriert wurde mit einer Normag-Schwenkbürette³, die mit dem Kolben durch einen Schliff verbunden wird. Das Methanol war durch Kolonnendestillation über Trockenmittel bis auf 0,004% vom Wasser befreit. Abgenommen wurde mit Tauchpipetten. Verwendet wurde eine 2 Wochen alte FISCHER-Lösung mit 658 mg Methanol/ml, entsprechend 20,6 Millimol. Der Titer wurde mit reinem Wasser gestellt. Unabhängig von dessen Mengen betrug er zwischen 48 und 133 mg Wasser $3,60 \pm 0,02$ mg/ml FL.

Titration von Vorlagen gleitenden Wasser/Methanol-Verhältnisses

Titriert wurden 4 Serien: Wassermenge konstant 30 mg in Methanolabstufungen von 1–50 ml, desgleichen mit 50, 60 und 75 mg Wasser. Damit werden folgende Mischungsverhältnisse überdeckt: Gewichtsverhältnis Wasser/Methanol $0,8–102 \cdot 10^{-3}$, Molverhältnis 1,2 bis $184 \cdot 10^{-3}$. Die entsprechenden Verhältnisse bei BONAUGURI u. SENIGA lauten $17 \cdot 10^{-3}$ und $32 \cdot 10^{-3}$.

Als Beispiel für die Einzelheiten der nach ml gestuften Chargentitrationen diene Tab. 1 für die Serien 1 und 2. In Abb. 2 ist das Gesamtergebnis wiedergegeben.

Tabelle 1. *Titer bei gleitenden Wasser/Methanol-Verhältnissen*

Methanol- vorlage ml	Wasser- einwaage mg	Verbrauch an FL ml	Titer mg/ml	Wasser- einwaage mg	Verbrauch an FL ml	Titer mg/ml
0	30,0	8,4	3,60	52,0	14,4	3,61
1	—	—	—	50,7	15,0	3,38
2	—	—	—	49,0	15,2	3,22
3	—	—	—	49,6	15,4	3,22
4	—	—	—	50,8	15,5	3,21
5	32,0	10,7	3,00	51,0	15,0	3,28
10	30,6	9,6	3,20	50,8	14,3	3,40
25	31,0	9,0	3,54	50,8	14,3	3,56
40	30,6	8,6	3,59	50,4	14,0	3,61
50	30,8	8,5	3,60	50,8	14,0	3,62

Dieser seltsame, über ein Titerminimum führende Verlauf der Kurvenscharen sagt zunächst aus, daß das Methanol abhängig vom Wassergehalt FISCHER-Lösung verbraucht und daß damit der auf das Wasser bezogene Titer sinkt. Je kleiner das Verhältnis Wasser/Methanol der Vorlage ist, umso tiefer liegt das Minimum, wobei die Differenz zwischen dem Nur-Wasser-Titer und dem gefundenen das Titeräquivalent des Methanolverbrauchs ist. Der aufsteigende Ast der Kurvenscharen besagt, daß mit der Umsetzung FISCHER-Lösung + Wasser und FISCHER-Lösung + Methanol ein die letztere Reaktion hemmender Vorgang einhergeht. Beim Minimum halten sich Verbrauch und Hemmung die Waage, im steil abfallenden Ast überwiegt der erstere, im ansteigenden, sich allmählich dem Nur-Wasser-Titer anschmiegenden, die letztere. Die Hemmung wird anscheinend von einem Reaktionsprodukt bewirkt, das von einer bestimmten Konzentration ab den Methanolverbrauch völlig unterdrückt. Dies ist, vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes aus gesehen, um so verständlicher, als auch bei größeren Verdünnungen das Angebot des aktiven Jodkomplexes in der Reagensschliere und damit der Reaktionsdruck geschwächt werden.

Das bremsende Reaktionsprodukt ist nun keineswegs eine Hilfskonstruktion. Ohne sein Mitwirken gäbe es überhaupt keine beständige FISCHER-Lösung, wie der Versuch zeigt, in dieser das Methanol durch Benzol, Pyridin, Dioxan oder höhere Alkohole zu ersetzen. Diese Substanzen verdünnen lediglich, aber sie stabilisieren nicht den maßgeblichen Jod/Pyridin/Schwefeldioxyd-Komplex der FISCHER-Lösung. Bei deren Präparation bildet sich aus den Komponenten einschließlich des wasserähnlichen Methanols ein Wirkkomplex der die an sich vorhandene Umsetzung von Methanol-SO₂ mit dem Jod bremst. Die Komponenten setzen sich rasch miteinander ins Gleichgewicht und die innere Reaktion, kenntlich am Titerabfall, geht nur langsam weiter. Ein möglicherweise entstehender Hemmstoff bedingt vielleicht die außerordentliche Titer-

beständigkeit von FISCHER-Lösungen, deren Titer allmählich von beispielsweise 4 auf 2 gesunken ist. Lösungen, die mit dem Titer 2 angesetzt wurden, altern ungleich rascher.

Ein Hinweis auf das Vorhandensein eines durch die Umsetzung entstandenen Hemmstoffes kann in der Eigenschaft austitrierten Methanols zu sehen sein, auf erneut zugegebenes Wasser titergerecht, also ohne eigene Mitwirkung, anzusprechen. Die Titration von Wasser in austitriertem Methanol liefert unabhängig vom Wasser/Methanol-verhältnis den Nur-Wasser-Titer. Dieses Verfahren wurde bereits zur Titerstellung empfohlen⁵. Es ist besonders für Präzisionsbestimmungen geeignet.

BONAUGURI u. SENIGA mutmaßen die Mitwirkung von Zwischenprodukten bei der Wassertitration mit FISCHER-Lösung. Sie stellten bei der Prüfung dieser Frage fest, daß ein vorübergehend gebildetes $C_5H_5N \cdot SO_3$ in Betracht kommen könne. Interessant ist ihr Befund, daß diese von ihnen präparativ hergestellte Verbindung nach Zusatz bei der Titration den Verbrauch an FISCHER-Lösung herabsetzt.

Titerstellung mit Titermethanol

Zur Herstellung von Titermethanol oder Standardlösung wird abpipettiertes Methanol unbekannten, aber geringen Wassergehaltes mit FISCHER-Lösung unbekannten Titers austitriert und nach Zugabe von Wasser wieder bis zum Umschlag titriert. Die Einwaage an Wasser, dividiert durch die Differenz zwischen der 1. und 2. Titration in ml, gibt den Titer, der, multipliziert mit dem Ergebnis der 1. Titration, den Wassergehalt des Methanols liefert. Auf Grund dieses Wertes wird nun ein größerer Vorrat des Ausgangsmethanols durch Zugabe von Wasser auf den gewünschten Wassergehalt gebracht und dieses Methanol zu weiteren Titerstellungen, Kontrollen usw. verwendet. Die Herstellung der Standardlösung ist also mit der Titerstellung einer FISCHER-Lösung gekoppelt. Auf Grund der Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes ist es verständlich, daß dieser Titer richtig ist, dagegen der Wasserwert der Standardlösung und damit jede darauf basierende Titerstellung falsch sein kann. Ein Zahlenbeispiel soll dies unter Zugrundelegen von Werten der Abb. 2, der Serie 1 und des Nur-Wasser-Titers verdeutlichen.

Einem beliebigen Methanol werden 10 ml entnommen. Es soll, jedoch dem Analytiker unbekannt, 30 mg Wasser enthalten. Bei der Ersttitration werden 9,37 ml FISCHER-Lösung verbraucht. Nach Zugabe von 72 mg Wasser wird wieder titriert. Aus dem Verbrauch von 20,00 ml errechnet sich aus 72,0:20,0 ein Titer von 3,60. Mit diesem Titer werden die erstgefundenen 9,37 ml multipliziert und statt der tatsächlich vorhandenen 30,0 mg werden 33,7 mg gefunden. Für diese Titration gilt ja nicht der Titer von 3,60 sondern (Abb. 2) von 3,20. Auf Grund des Falschbefundes wird der gewünschte Wassergehalt von einem Liter Standardlösung von 60 mg

Wasser je 10 ml nicht durch Zugabe von 3,000 g sondern 2,630 g Wasser eingestellt. Gerechnet wird mit 60 mg/10 ml, vorhanden sind nur 56,3 mg. Wird nun mit dieser Standardlösung der Titer einer unbekannten FISCHER-Lösung gestellt, die z. B. für 10 ml Standardmethanol 18,00 ml verbraucht, so betrüge der wahre Titer 3,13,

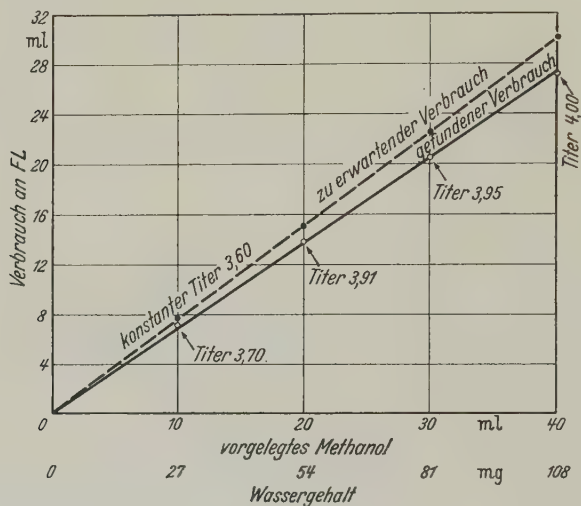


Abb. 3. Titeranstieg

jedoch der gefundene, aber scheinbare, in alle weiteren analytischen Manipulationen eingehende, 3,33. Wir haben es also nicht allein mit Titerminderungen sondern ebenso mit Titererhöhungen zu tun!

Damit noch nicht genug, muß man sogar in dem von den Kurven der Abb. 2 umschriebenen Bereich mit Titervariationen bei ein und derselben Standardlösung oder FISCHER-Lösung rechnen, vor allem im Gebiet der Titrationen mit kleinen Volumina.

Wird z. B. eine bestimmte Wassermenge in Methanol vorgelegt, so wird an FISCHER-Lösung verbraucht

$$\begin{array}{rcl} \text{für a mg Wasser} & x \text{ ml FISCHER-Lösung} & \\ \text{für b ml Methanol} & y \text{ ml FISCHER-Lösung} & \\ \hline \text{gesamt} & x + y = z \text{ ml FISCHER-Lösung} & \text{Titer } \frac{a}{z} = T_1. \end{array}$$

Der wahre Titer ist jedoch $\frac{a}{x} = T_w$, also ist $T_1 < T_w$.

Bei Vorlage der doppelten Methanolmenge verdoppelt sich zwar die Wassermenge, aber nicht der Verbrauch an Methanol, demnach gilt

$$\begin{array}{rcl} \text{für 2a mg Wasser} & 2x \text{ ml FISCHER-Lösung} & \\ \text{für 2b ml Methanol} & < 2y \text{ ml FISCHER-Lösung} & \\ \hline \text{gesamt} & 2x + 2y = < 2z \text{ FISCHER-Lösung} & \text{Titer } \frac{2a}{< 2z} = T_2. \end{array}$$

Daraus folgt $T_2 > T_1$, aber sowohl T_2 wie $T_1 < T_w$.

Wendet man diese Betrachtung sinngemäß auf die Eichung von Titermethanol nach dem Zahlenbeispiel an, so gibt bei verschiedenen Vorlagen dasselbe Methanol für eine FISCHER-Lösung eine Titerfolge, die gleitend über dem Nur-Wasser-Titer liegt.

Zu welchen Abweichungen man kommen kann, lehrt ein praktisches Beispiel, wo der Titer einer FISCHER-Lösung mit dem Nur-Wasser-Titer 3,60 gegen verschiedene Abnahmen eines Titermethanols mit 2,7 mg Wasser/ml Methanol gestellt wurde (Abb. 3). Der Titer wächst von 3,60 bis auf 4,00.

Folgerungen

Nachdem die Verwirrung hinreichend groß ist, sei erörtert, warum die Angelegenheit weniger bedenklich ist als sie aussieht und wie man während der nunmehr 20 Jahre FISCHER-Titration trotz der verborgenen Fußangeln zu brauchbaren und zu richtigen Ergebnissen, was sich nicht immer deckt, gekommen ist.

Zunächst besteht ein formaler Grund. Sehr viele Bestimmungen betreffen Wassergehalte in den Tausendstel- bis zu den Zehntel-Prozenten. Solange es sich hierbei um Relativbezüge handelt, genügt es für die meisten Zwecke, wenn das Ergebnis auf 10—20% den Gegebenheiten entspricht und innerhalb dieser Grenzen reproduzierbar ist. Diese und größere Toleranzen werden im Hinblick auf die analytische Fragestellung auch den wenigen anderen Methoden, die bei diesen geringen Gehalten noch konkurrenzfähig sind, zugebilligt. Damit verschwindet aber eine Titerabweichung von etwa 5% im Streuspiegel und fällt nicht ins Gewicht.

Ein weiterer, unerkannte Fehler der Titerstellung mildernder Grund ist, daß die FISCHER-Titration, abweichend von fast allen anderen maß-analytischen Verfahren, meist auf dem Differenzwege durchgeführt wird. Ein gewisses Volumen Methanol wird titriert, in einem zweiten, gleichen Volumen die Probe gelöst. Aus der Differenz wird mittels des Titers die Wassermenge berechnet. Eine einfache Überlegung zeigt, daß es gleich ist, ob man mit dem wahren Nur-Wasser-Titer von z. B. 3,6 oder mit einem unechten Titer von 3,2 oder 3,9 rechnet. Selbstverständlich darf man nicht mit verschiedenen FISCHER-Lösungen und mit auf verschiedene Weise erhaltenen Titern arbeiten. Im Normalfalle hebt sich durch die Differenzbildung eine Titerabweichung gegenüber dem Nur-Wasser-Titer heraus, so daß die auf diese Weise gewonnenen Werte selbst bei Absolutbestimmungen kleiner Wassermengen genau sind. Zu beachten ist jedoch, daß die beiden vorgelegten Methanolvolumina möglichst gleich sein sollen und daß es unzweckmäßig ist, sich auf den steil abfallenden Flanken der Minimum-Kurvenscharen der Abb. 2 zu bewegen.

Frei von impliziten Titerfehlern arbeitet man bei Verwendung aus-titrierten Methanols. Löst man in letzterem die Probe, so entfällt, wie bereits dargelegt, jede störende Mitwirkung des Methanols und es gilt der Nur-Wasser-Titer.

Die Wahl anderer Lösungsmittel als Methanol wird entweder bedingt durch die zu untersuchende Substanz oder durch den Wunsch, methanolfrei zu arbeiten. Den Wassergehalt von Säuren wird man tunlichst nicht in methanolischer Lösung bestimmen, weil selbst bei sehr schwachen Säuren mit einer geringen Veresterung und dadurch mit Wasserbildung zu rechnen ist, sondern nach Umsetzung mit überschüssigem Pyridin⁴. BONAUGURI u. SENIGA wählen statt des Methanols Dioxan, kombiniert mit einer im Verhältnis der Komponenten gegenüber der Normalzusammensetzung leicht geänderten FISCHER-Lösung. Bei der Wahl anderer Lösungsmittel als Methanol oder Pyridin ist stets zu prüfen, ob man nicht weit größere Nachteile als die etwa zu vermeidenden in Kauf nehmen muß, z. B. mangelnde Löslichkeit der Probe, so daß die Analysengenauigkeit durch ein Zuwenig an Material vorbelastet ist, ferner Trübungen, Fällungen und störende Begleitprozesse während der Titration.

Zusammenfassung

1. Die Feststellungen von BONAUGURI u. SENIGA hinsichtlich eines Eigenverbrauchs von Methanol bei der Titration methanolhaltiger Vorlagen werden bestätigt und die Titeränderungen der FISCHER-Lösung sowie des Titermethanols in Abhängigkeit vom Verhältnis Wasser zu Methanol ermittelt.

2. Es werden Hinweise auf praktisch fehlerfreie Titerstellungen und Titrationsen gegeben. Es wird erläutert, warum trotz der Titerbeeinflussung durch Methanol dieses nicht abgelehnt zu werden braucht und warum der Wert der FISCHER-Methode als zuverlässiges Verfahren zur Wassertitration keine Minderung zu gewärtigen hat.

Literatur

- ¹ BONAUGURI, E., u. G. SENIGA: diese Z. **144**, 161 (1954). — ² EBERIUS, E.: diese Z. **137**, 81 (1952). — ³ EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Monographie Nr. 65 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Verlag Chemie, Weinheim, 1954, S. 45. — ⁴ EBERIUS, E., u. W. KOWALSKI: Z. Erzbergbau, Metallhüttenwes. **7**, 229, 339 (1954); vgl. diese Z. **148**, 34 (1955). — ⁵ MITCHELL jr., J., and D. M. SMITH: Aquametry, S. 97. Interscience Publishers Inc., New York 1948. — ⁶ Desgl., S. 312.

Dr. ERNST EBERIUS, Duisburg-Hamborn, Weseler Str. 1

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (South India)

5,7-Dibromo Oxinates of Thorium— A Spectrophotometric Study

By

K. V. SUBBA RAMA RAO and BH. S. V. RAGHAVA RAO

With 5 figures in the text

(Eingegangen am 24. November 1955)

From a study of the dihalo-quinolinol complexes of thorium MOELLER and RAMANAIAH³ have concluded that (i) the 5-chelate dissociates in solution into the 4 chelate and a molecule of the reagent and (ii) the 4-quinolinates "are sufficiently hydrolysed to be of doubtful utility for spectrophotometric determinations of thorium". Investigations carried out in this laboratory¹ have, however, shown that the four and five chelates of unsubstituted quinolinol disclose in various organic solvents different and characteristic absorption spectra. Further evidence to this effect is now presented in the case of the dibromo-quinolinates. Secondly, while hydrolysis is present in so far as the structure of the absorption band is altered, suitable conditions for colorimetric estimation may be selected.

Experimental

5,7-dibromo-quinolinol: The reagent was obtained by brominating quinolinol following HAASE² and after four crystallisations from benzene, an almost colorless product (M. P. 196° C) was obtained.

The organic solvents employed—dioxane, acetone, and carbon tetrachloride—were redistilled for the purpose.

Thorium-4-dibromo-quinolinolate: An aliquot of a standard thorium nitrate solution was taken and 5 g. of ammonium acetate were added. The solution was diluted to about 150 ml. with water and to this was added a solution of the dibromo-quinolinol reagent in dioxane until most of the thorium was precipitated. The thorium solution was kept vigorously stirred during the addition of the reagent. The precipitated thorium complex was thoroughly washed with water, suspended in water and extracted with ether. The ether extract was then evaporated to give the pure 4 complex which, when dried at 120° C and analysed, gave a thorium content varying from 18.6 to 18.4 per cent against the theoretical value of 18.34 per cent.

Thorium-5-dibromo-quinolinolate: An aliquot of the thorium solution was added dropwise to a calculated amount of the bromoxine reagent in pure dioxane which was kept vigorously stirred during the addition. More dioxane, if necessary, was added to dissolve any precipitated complex. Into this solution was then run dropwise distilled water under mechanical stirring until precipitation was complete and the final concentration of dioxane fell to about 25%. The precipitate was filtered under suction and washed with 20% dioxane twice and then with hot water. It was then dried and analysed. Ignition of weighed amounts of the complex gave a content of thorium varying from 15.4 to 15.6 against the theoretical value of 15.2 per cent.

The solubility of the thorium chelates in dioxane or acetone appears to be of the same magnitude as the reagent itself. This fact renders difficult the preparation of the complexes in a highly pure state, although for purposes of gravimetric estimation where the precipitate is ignited to the oxide, the problem is of no account.

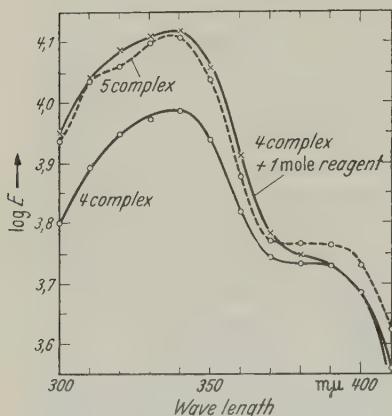


Fig. 1. Absorption Spectra in Dioxane

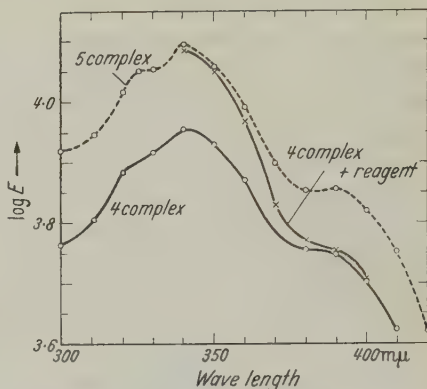


Fig. 2. Absorption Spectra in Carbon tetrachloride

Spectrophotometric Studies of the Chelates in different Solvents

Neither the reagent nor the complexes show complete conformity to BEER's law. Reasonable constances of extinctions may, however, be noticed within certain concentration limits. Absorptions when measured in these concentration limits become comparable. Further, absorption measurements were made to a large extent on solutions of identical molarities. In Figs. 1 to 3 are shown the plots of log E (E is the molar extinction) against wave length for the 5-chelate, the 4-chelate and an equimolar mixture of the 4-chelate and dibromo-quinolinol. In Table I are given the conditions in which BEER's law is reasonably obeyed.

Table. 1. *Conformity to BEER's Law*

Solvent	4-complex		5-complex		Reagent
	Wave length region $m\mu$	Concn. limits 10^{-5} M	Wave length region $m\mu$	Concn. limits 10^{-5} M	
Acetone	330—400	2.5 to 6.0	330—400	2.8 to 5.8	Wide range.
Dioxane	300—400	1.0 to 4.0	300—360	3.2 to 4.5	Wide range.
Carbon tetrachloride	300—360	1.4 to 4.0	300—360	2.0 to 4.0	Wide range.

Figs. 1 to 3 need close scrutiny. Of particular interest are the curves relating to the 5-chelate and a stoichiometric mixture of the 4-chelate with the reagent in the same solvent. The solvent appears to exercise a characteristic influence on the absorption of the chelates, while the

nature of absorption of the reagent remains essentially the same showing only minor deviations in intensity (Fig. 4). The absorption of the 4-chelate in carbon tetrachloride is not very different from that in dioxane. In all the three solvents the 4- and 5-chelates show similarities in absorption.

One sees in the absorption of the 5-chelate not only large deviations from additivity of the 4-chelate and one mole of reagent, but also an irregular variation in this difference with wave length.

Thus the type of binding in the 4- and 5-chelates appears to be different. The fact that the 4- and 5-chelates develop similar secondary maxima or flattening of absorption in the region 380—390 $m\mu$ in all solvents is not sufficient to warrant a conclusion on their similarities. Of particular interest are the absorption curves in 90 per cent acetone (Fig. 3). While the 4-complex shows definite signs of hydrolysis on adding water, the 5-chelate undergoes little change.

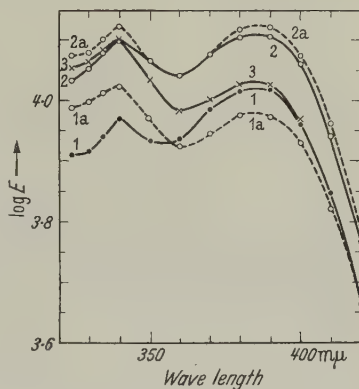


Fig. 3. Absorption Spectra in Acetone.
1. 4-complex; 1a. 4-complex (90% acetone).
2. 5-complex; 2a. 5-complex (90% acetone).
3. 4-complex and 1 mole reagent

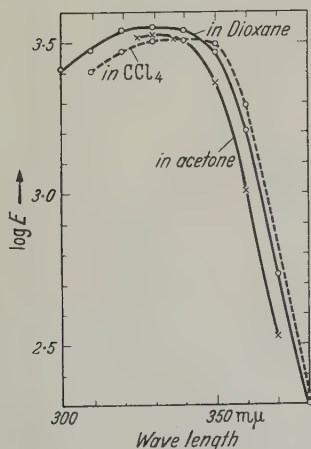


Fig. 4. Absorption Spectra of Reagent

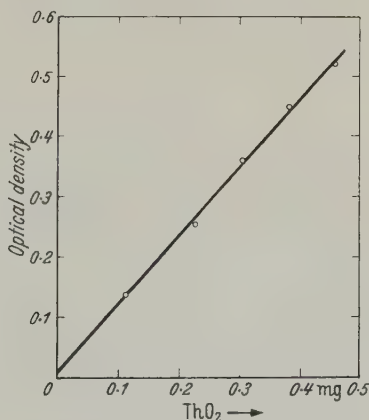


Fig. 5. BEER's Law Plot.
Reagent added: 2.8 mg. Total dilut. 25 ml

Estimation of Thorium with 5,7-Dibromo-quinolinol

Varying amounts of thorium (as nitrate) were complexed with 2.8 mg. of 5,7-dibromo-quinolinol in 95 per cent acetone and the solution was diluted to 25 ml. with solvent

Table 2. *Estimation of Thorium with Dibromo-quinolinol*

ThO ₂ taken mg.	Density at 390 m μ	Corresponding amount of ThO ₂ mg.	Error mg.
0.348	0.42	0.36	— 0.012
0.152	0.175	0.147	+ 0.005

of the same concentration. The density of the mixture at 390 m μ is plotted against concentration of thoria in Fig. 5. Two test estimations gave the above results (Table 2).

References

¹ ESWARANARAYANA, N., and BH. S. V. RAGHAVA RAO: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 339 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 122 (1955). — ² HAASE, L. W.: Z. analyt. Chem. **78**, 113 (1929). — ³ MOELLER T., and M. V. RAMANATHAN: J. Amer. chem. Soc. **76**, 2022 (1954).

Prof. BH. S. V. RAGHAVA RAO, Ph. D., Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (South India)

Aus dem Institut für Silicathüttenkunde der Bergakademie Freiberg/Sachsen
(Direktor: Prof. Dr. TH. HAASE)

Notizen zur Cerimetrie. II*

Cerimetrische Titrationsen in Gegenwart von Fluorid

Von

INGEBORG LANGE und ARMIN PETZOLD

(Eingegangen am 25. November 1955)

I. Empirisches über den Einfluß von Fluorid auf cerimetrische Bestimmungen

Arbeitet man bei den geläufigen cerimetrischen Titrationsen, z. B. bei der Bestimmung von Eisen(II) oder Arsen(III) in Gegenwart von Flußsäure, so treten erhebliche Störungen auf. Dieser störende Einfluß von Fluor-Ionen zeigt sich besonders darin, daß der Umschlag des Indicators (beispielsweise Ferroin) unscharf und stark verzögert wird. Es tritt in jedem Falle ein viel zu hoher Verbrauch an Maßflüssigkeit auf, der außerdem starken Schwankungen unterworfen ist; eine Abhängigkeit des Mehrverbrauches von der Flußsäuremenge war bisher nicht festzustellen.

Die analytische Literatur enthält nur sehr spärliche und keine eindeutigen Angaben über die Beeinflussung der cerimetrischen Titration

* I. Mitteilung diese Z. **149**, 258 (1956).

durch Fluor-Ionen. Im Handbuch der analytischen Chemie³ findet sich ein Hinweis, daß maßanalytische Bestimmungen von Cer in Gegenwart von Halogeniden keine brauchbaren Werte ergeben. Im Hinblick auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen in Silicaten teilt F. R. HARRIS⁷ mit, daß Cer(IV)-sulfat mit einem Redoxindicator nicht anwendbar sei.

Was die Ursache der Störung cerimetrischer Titrationen durch Fluorid anbetrifft, so besteht unseres Wissens noch keine Klarheit. Die Tatsache, daß zu viel Maßflüssigkeit verbraucht wird, deutet darauf hin, daß Cer(IV)-Ionen durch Fluor-Ionen gebunden und so vorerst dem Redoxprozeß entzogen werden. Es besteht dabei die Möglichkeit, daß sich CeF_4 bildet, das bekanntlich in Wasser und Säuren schwer löslich ist⁸. In der Tat beobachtet man bei Anwendung größerer Mengen von Flußsäure und Cer (IV)-sulfat das Auftreten eines feinen milchigen Niederschlages, dessen Zusammensetzung bis jetzt noch nicht ermittelt wurde. Es ist ferner auch nicht ausgeschlossen, daß sich komplexe Fluorocerate(IV) bilden, obwohl solche in nennenswertem Umfange — vor allem in sauren Lösungen — nicht zu bestehen scheinen. Jedenfalls hat die Existenz einer Cer(IV)-Fluorwasserstoffsäure $\text{H}_2(\text{CeF}_6)$ bisher noch nicht bewiesen werden können². Das Problem ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

II. Die Ausschaltung der Störung durch Flußsäure

Fluor-Ionen stören nicht nur in der Cerimetrie, sondern auch bei anderen maßanalytischen Verfahren, z. B. in der Permanganometrie. Als wirksames Gegenmittel hat sich bei der letztgenannten Methode eine Zugabe von (gefällter) Kieselsäure + Kaliumsulfat¹ erwiesen; in anderen Fällen ist Borsäure vorgeschlagen worden. Durch beide Zusätze werden Fluor-Ionen gebunden.

Bei cerimetrischen Titrationen unter Anwendung von Ferroin als Indicator hat es sich nun gezeigt, daß eine Zugabe von Kieselsäure + Kaliumsulfat nicht zu empfehlen ist, weil der Indicator an der Kieselsäure adsorbiert wird. Es kommt daher als fluorbindendes Mittel nur Borsäure in Frage.

Um größere Mengen Fluor-Ionen, wie sie z. B. bei Silicataufschlüssen auftreten (etwa in der Größenordnung von 5 ml 40%iger Flußsäure), unwirksam zu machen, ist ein Überschuß an Borsäure erforderlich. Wir haben in unserem Falle stets mit 50 ml gesättigter H_3BO_3 -Lösung gearbeitet. Die mit Borsäure (und den Bedingungen angepaßten wechselnden Mengen konzentrierter Schwefelsäure) versetzte Analysenflüssigkeit ist nach kurzem Stehen ohne weitere Manipulationen zur Titration bereit.

Auf diese Weise gelingt es, den störenden Einfluß von Fluoriden auszuschalten. Es muß jedoch einschränkend betont werden, daß vorwiegend nur bei Titrationen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung brauchbare Ergebnisse

zu erzielen sind. Bei Anwendung von 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung, d. h. bei sehr geringen Mengen analytisch bestimmbarer Substanz, versagt die Methode in einzelnen Fällen. Es ist zu vermuten, daß kleine Gehalte an Fluor-Ionen, die infolge einer geringen Dissoziation des $(BF_4)^-$ -Komplexes in Lösung bleiben, die Ursache hierfür sind.

III. Analytische Untersuchungen

Im folgenden wird an einigen Beispielen die Wirksamkeit eines Borsäurezusatzes bei cerimetrischen Titrationen in Gegenwart von Fluorid gezeigt. Die Untersuchungen beschränkten sich bisher nur auf einfachere cerimetrische Verfahren, bei denen entweder Osmiumtetroxyd oder keine Katalysatoren Verwendung fanden. Zur Indication wurde Ferroin oder Jod-Stärke herangezogen. Verfahren mit Jodmonochlorid- oder Jodyankatalyse wurden noch nicht berücksichtigt.

1. Bestimmung von Eisen(II)⁴

Unter den cerimetrischen Verfahren, die in Anwesenheit von Flußsäure durchgeführt werden müssen, beansprucht die Bestimmung von FeII besonderes Interesse (Silicatanalyse!). Neben dem Einfluß von Fluoriden auf die Maßflüssigkeit tritt hierbei vor allem noch die Tatsache in Erscheinung, daß Eisen(II)-Ionen in Gegenwart von Fluorid unter der Wirkung des Luftsauerstoffs sehr leicht oxydiert werden. Diese Störung läßt sich indes vermeiden, wenn unter Zusatz von etwas Hydrogencarbonat zur Analysenflüssigkeit gearbeitet wird. Bei allen Bestimmungen (das gilt auch für die folgenden) ist möglichst langsam zu titrieren. Außerdem ist der Blindverbrauch, den die Lösungspartner verursachen, zu ermitteln und vom Verbrauch an Maßflüssigkeit abzuziehen; andernfalls erhält man falsche Werte.

Tab. 1 enthält einige Beleganalysen, die mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung durchgeführt wurden. Als Säure wurde, wie bei vielen cerimetrischen Bestimmungen, zweckmäßigerweise Schwefelsäure verwendet. Das Titriervolumen betrug insgesamt etwa 150—200 ml. Als Indicator diente ein Tropfen Ferroin.

Tabelle 1. *Titration von Eisen(II) mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung*

Fe ⁺⁺ gegeben mg	H ₂ F ₂ -Lösung 40% ig ml	H ₃ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	Fe ⁺⁺ gefunden mg	Differenz mg
9,73	5	50	5	9,78	+ 0,05
9,73	5	50	5	9,78	+ 0,05
19,46	5	50	5	19,22	— 0,24
29,19	5	50	5	28,75	— 0,44
38,92	5	50	5	38,97	+ 0,05
38,92	5	50	5	38,81	— 0,11
48,65	5	50	5	48,26	— 0,39

In Tab. 2 sind verschiedene Analysenwerte zusammengestellt, die mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung ermittelt wurden. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und gefundenen Werten ist vielfach ausgezeichnet und — im Gegensatz zu den Bestimmungen einiger anderer Ionen, bei denen eine Titration mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung nicht möglich ist — im großen und ganzen besser als bei den in Tab. 1 angeführten Analysen.

Tabelle 2. *Titration von Eisen(II) mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung*

Fe ⁺⁺ gegeben mg	H ₂ F ₆ -Lösung 40% ig ml	H ₂ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	Fe ⁺⁺ gefunden mg	Differenz mg
0,29	1	50	5	0,28	— 0,01
0,29	2	50	5	0,29	0
0,48	1	50	5	0,48	0
0,48	2	50	5	0,48	0
0,48	5	50	5	0,48	0
0,96	1	50	5	0,94	— 0,02
0,96	2	50	5	0,96	0
0,96	5	50	5	0,95	— 0,01
1,92	1	50	5	1,90	— 0,02
1,92	2	50	5	1,92	0
1,92	5	50	5	1,92	0
2,89	1	50	5	2,89	0
2,89	2	50	5	2,89	0
2,89	5	50	5	2,88	— 0,01
3,85	5	50	5	3,85	0

2. Bestimmung von Arsen(III)

Die Titration von dreiwertigem Arsen gestaltet sich ähnlich wie die des zweiwertigen Eisens. Als Katalysator werden 3 Tropfen Osmiumtetroxydlösung zugesetzt⁶.

Tab. 3 bringt einige Beleganalysen. Titriert wurde mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung. Die Bestimmung kleiner Arsenmengen mit 0,01 n Cer(IV)-sulfat ergab schwankende und nicht reproduzierbare Werte, so daß eine Titration unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Tabelle 3. *Titration von Arsen(III) mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung*

As ³⁺ gegeben mg	H ₂ F ₆ -Lösung 40% ig ml	H ₂ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	As ³⁺ gefunden mg	Differenz mg
3,79	1	50	5	3,79	0
3,79	1	50	5	3,85	+ 0,06
3,79	5	50	5	3,79	0
3,79	5	50	5	3,82	+ 0,03
11,37	5	50	5	11,22	— 0,15
18,95	5	50	5	18,89	— 0,06
18,95	5	50	5	19,01	+ 0,06

3. Bestimmung von Jodid

Jodid läßt sich bekanntlich mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator titrieren, wenn das entstehende freie Jod durch Aceton (etwa 25 ml je Probe) gebunden wird⁹. Es muß hier besonders langsam titriert werden, da man sonst leicht fehlerhafte Resultate erhält.

In Tab. 4 sind einige Analysenwerte angegeben, die mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung erhalten wurden. Tab. 5 bringt die Ergebnisse der Titrations mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung. Bemerkenswert ist, daß im letzten Falle wesentlich mehr konzentrierte Schwefelsäure erforderlich ist als bei 0,1 n-Lösung.

Tabelle 4. Titration von Jodid mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung

J- gegeben mg	H ₂ F ₂ -Lösung 40% ig ml	H ₂ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	J- gefunden mg	Differenz mg
6,35	5	50	5	6,51	+ 0,16
12,69	2	50	5	12,80	+ 0,11
12,69	5	50	5	12,80	+ 0,11
12,69	5	50	5	12,53	— 0,16
25,38	5	50	5	25,60	+ 0,22

Tabelle 5. Titration von Jodid mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung

J- gegeben mg	H ₂ F ₂ -Lösung 40% ig ml	H ₂ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	J- gefunden mg	Differenz mg
1,27	5	50	15	1,27	0
2,53	5	50	15	2,56	+ 0,03
2,53	5	50	15	2,58	+ 0,05
3,80	5	50	15	3,92	+ 0,12
3,80	5	50	15	3,93	+ 0,13

Tabelle 6. Titration von Thiosulfat mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung

S ₂ O ₃ — gegeben mg	H ₂ F ₂ -Lösung 40% ig ml	H ₂ BO ₃ ges. Lösung ml	H ₂ SO ₄ konz. ml	S ₂ O ₃ — gefunden mg	Differenz mg
11,21	1	50	—	11,40	+ 0,19
11,21	1	50	—	11,03	— 0,18
11,21	5	50	1	11,21	0
11,21	5	50	1	11,30	+ 0,09

4. Bestimmung von Thiosulfat

Bei der cerimetrischen Thiosulfatbestimmung⁵, deren Endpunkt nicht durch Ferroin, sondern durch Jod-Stärke angezeigt wird, kann der störende Einfluß von Fluor-Ionen gleichfalls durch Zugabe von Borsäure ausgeschaltet werden. Die Analysenflüssigkeit wird, wie in der Literatur

beschrieben, zweckmäßigerweise auf 250—300 ml verdünnt, die Zugabe von Schwefelsäure entfällt oder wird niedrig gehalten. Titrationsen mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung ergaben keine reproduzierbaren Werte, dagegen waren die Resultate bei Verwendung der 0,1 n Lösung recht brauchbar (Tab. 6).

Literatur

¹ Siehe z. B. BILTZ-FISCHER: Ausführung quantitativer Analysen. 6. Aufl., S. 400. Stuttgart: S. Hirzel 1953. — ² FISCHER, K., u. F. THIELE: Z. anorg. allg. Chem. **67**, 302 (1910); insbes. S. 312. — ³ FRESENIUS-JANDER: Handbuch der analytischen Chemie, Band III, S. 764. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1942. — ⁴ Ausführliche Literatur bei N. H. FURMAN: „Cer(IV)-Lösungen als maßanalytische Oxydationsmittel“ in „Neuere maßanalytische Methoden“, 3. Aufl. 1951. Band XXXIII der Sammlung „Die chemische Analyse“, herausgegeben von W. Böttger. Stuttgart: F. Enke 1951. — ⁵ FURMAN, N. H., and J. H. WALLACE: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1283 (1931). — ⁶ GLEU, K.: diese Z. **95**, 305 (1933). — ⁷ HARRIS, F. R.: Analyst (London) **75**, 496 (1950); vgl. diese Z. **134**, 156 (1951). — ⁸ KLEMM, W., u. P. HENKEL: Z. anorg. allg. Chem. **220**, 180 (1934). — ⁹ LEWIS, D.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 199 (1936); vgl. diese Z. **109**, 121 (1937).

INGEBORG LANGE, Freiberg/Sachsen, Agricolastr. 17

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis

Part II*

Estimation of Mercuric Chloride through Reduction to Mercurous Chloride

By

G. GOPALA RAO and U. VEERESWARA RAO

(Eingegangen am 7. Dezember 1955)

Ascorbic acid is coming into prominence in recent years as a valuable reductometric reagent in quantitative analysis. SZENT GYÖRGYI²⁰ was the first to observe that ascorbic acid reduces silver nitrate. This reaction was later studied in some detail by SVIRBELY¹⁹ who found that the speed of the reaction depends to a large extent on the acidity or alkalinity of the reaction mixture. In slightly ammoniacal medium, the reduction proceeds rapidly, yielding a black precipitate of finely divided metallic silver. In a neutral medium, the reaction speed is much less and the precipitate obtained consists of large particles of a silvery sheen. When the medium becomes even slightly acid (about pH 3) the reaction velocity is negligibly slow. This reaction has been utilised by STATHIS¹⁶ for the gravimetric estimation of silver. A boiling neutral solution of silver nitrate is treated with an excess of ascorbic acid solution, and the precipitate is washed with hot water, ignited and weighed. ERDEY and

* Part I: Z. analyt. Chem. **147**, 338 (1955).

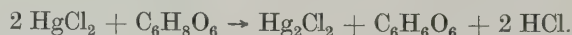
BUZÁS⁵ carried out the titrimetric estimation of silver nitrate with ascorbic acid detecting the end point potentiometrically or with a suitable redox indicator like variamine blue B, 4-amino-4'-methoxy-diphenyl amine. At the end point, the solution should be made neutral or only slightly acid by adding sodium acetate. Solutions as dilute as 0.001 N. are reported to give satisfactory end points. STATHIS and GATOS¹⁷ have employed ascorbic acid also for the quantitative determination of gold chloride, making use of the reaction:



The gold chloride solution is acidified with dilute hydrochloric acid, heated to 80° to 90° C and then treated with a freshly prepared ascorbic acid solution. The heating is continued for five minutes. After cooling to room temperature, the precipitated metallic gold is filtered, washed with dilute hydrochloric acid, ignited and weighed. It is claimed that copper salts do not interfere in this gravimetric procedure. STATHIS and GATOS¹⁷ also studied the volumetric determination of gold chloride with ascorbic acid. The slightly acidified solution of gold chloride is treated in the cold with a known excess of freshly prepared ascorbic acid solution for five minutes with constant stirring. Then the unreacted ascorbic acid is estimated by titration with a decinormal iodine solution, using starch as the indicator. PITTSYN and KOZLOV¹¹ employed ascorbic acid for the volumetric estimation of ferric iron with a potentiometric end point. FLASCHKA and ZAVAGYL⁶ titrated ferric iron with ascorbic acid in hydrochloric acid solution using potassium thiocyanate as the indicator. The disappearance of the pink color of the ferric thiocyanate is taken to be the end point. ERDEY and BODOR⁴ made a careful study of this volumetric procedure. They recommended that the titration be carried out at 60° C because the reaction is somewhat slow at the room temperature, specially towards the approach of the end point. These investigators give the caution that temperatures above 60° C should be avoided to prevent the interference of the reaction between ferric iron and dehydroascorbic acid. EMMERIE³ stated that ascorbic acid reduces selenous acid to give an orange-red colour. Working with a 5 per cent solution of selenous acid he found the limit of sensitivity to be 0.01 mg. of ascorbic acid per ml. RUDRA¹⁵ employed the same reaction for the turbido-colorimetric determination of selenium in vegetable extracts, soils and water samples.

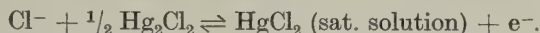
In the present investigation, we have studied the use of ascorbic acid for the estimation of mercury in mercuric chloride. The reaction between mercuric chloride and ascorbic acid has already been employed for the determination of ascorbic acid by ROSENTHALER¹⁴, as also by SURYANARAYANA RAO, VEERESWARA RAO and GOPALA RAO¹⁸.

The reaction between mercuric chloride and ascorbic acid may be represented by the stoichiometric equation



It is well known that a solution of mercuric chloride contains Hg^{2+} ions at a negligible concentration. The composition of a saturated aqueous solution of the salt is given by SHERRIL as, $(\text{HgCl}_2) = 2.6 \times 10^{-1}$; $(\text{HgCl}^+) = 2.7 \times 10^{-4}$; $(\text{HgCl}_4^{2-}) = 1.6 \times 10^{-6}$; and $(\text{Hg}^{2+}) = 3.5 \times 10^{-8}$. The concentration of the complex halide ions increases in the presence of a soluble halide like sodium or potassium chloride.

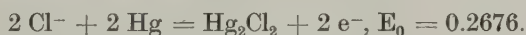
The potentials* of the $2 \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ couple have been measured by CARTER and ROBINSON² in perchloric acid medium against a calomel electrode and the value E_0 given as 0.913 volts. Similar measurements by POPOFF, RIDDICK, WIRTH and OUGH¹⁰, using a hydrogen reference electrode have yielded the value, 0.905 volts for the E_0 . The E_0 potential corresponding to the reduction of mercuric chloride to mercurous chloride is, however, much less than this. The value is estimated by LATIMER⁸ to be 0.53 volt.



It will be interesting to compare this value with the E_0 potential corresponding to the reduction of mercuric chloride directly to metallic mercury. An approximate idea of this potential may be got from the following data supplied by LATIMER⁸



Thus the mercuric chloride-mercurous chloride couple with a potential of 0.53 volt appears to be a slightly stronger oxidizing agent than the mercuric chloride-mercury couple with a potential of + 0.48 volt. Hence it is reasonable to suppose that any reducing agent will first reduce the mercuric chloride to the mercurous chloride and then only reduce the mercurous chloride to mercury provided its redox potential is suitable for the purpose. RANDALL and YOUNG¹² have determined the value of the mercurous chloride-mercury couple to be as follows:



Hence, mercurous chloride will be reduced only by reductants having redox potentials lying well below 0.26.

The theoretical considerations outlined above lead us to believe that it should be possible to achieve the reduction of mercuric chloride to any desired stage by the choice of a reductant with the appropriate redox potential. The redox potential of ascorbic acid changes appreciably with the change in the p_H of the medium, so that we have in ascorbic acid a single reductant whose reducing power can be altered at will by varying the p_H of the medium. This will be evident from the data in Table 1.

Table 1. *Variation of the Redox Potential of Ascorbic Acid with changing p_H*

p_H	E_0 in volts	p_H	E_0 in volts
1.05	0.326	5.19	0.115
2.16	0.260	6.32	0.078
3.04	0.209	7.24	0.051
4.00	0.154	8.67	-0.012

* The European notation, but not the American, is adopted in assigning the sign to the values of redox potentials.

A comparison of this data with the data concerning the redox potentials of the $\text{HgCl}_2\text{—Hg}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{—Hg}$ systems already discussed shows that it should be possible to reduce mercuric chloride either to the mercurous chloride or to the metallic mercury stage with ascorbic acid by controlling the p_{H} of the medium and other conditions. Our experiments show that these expectations of the reducing behaviour of ascorbic acid can be realised in full.

It will be found that at p_{H} 2.16 and below, the potential of ascorbic acid is either equal to or more than the potential of the mercurous chloride-mercury couple. In accordance with this, we have observed that at p_{H} 2.2 and below, ascorbic acid does not reduce mercurous chloride to the metallic mercury stage even when the ascorbic acid is taken in large excess. At p_{H} 3.04 the mercurous chloride-mercury potential is only slightly higher (by about 0.0586 volts) than that of the ascorbic acid-dehydroascorbic acid couple. Accordingly our experiments show that ascorbic acid shows only a slight reducing power on the mercurous chloride at this p_{H} . Some metallic mercury results when the ascorbic acid is taken in large excess e. g. when the mole ratio exceeds 10:1. When the p_{H} of the medium is raised to 4, we observed that appreciable reduction to metallic mercury occurs even with a mole ratio of $\text{Hg}:\text{AH}_2 = 1:2$. As the p_{H} is raised further, we found that the tendency to mercury formation increases. This may be explained by the fact that the potential of the ascorbic acid system attains values increasingly below that of the mercurous chloride—mercury couple as the p_{H} is increased. Hence we may conclude that the p_{H} of the medium must be kept below 3, if it is desired to achieve the quantitative reduction of mercuric chloride to mercurous chloride, avoiding the formation of metallic mercury.

Experimental

Materials

The ascorbic acid used in this investigation is the crystalline vitamin C manufactured by Hoffmann La Roche Company Ltd. of Basle, Switzerland. A solution of the requisite strength is prepared by dissolving a weighed quantity of the substance in triple distilled water. This precaution is necessary in view of the fact that the autoxidation of ascorbic acid in aqueous solutions is markedly catalysed by copper ions. The solution was standardized with a standard solution of potassium permanganate according to the method of MURTHY and VISWANADHAM⁹ or with a standard solution of potassium iodate according to the method of BALLENTINE¹. All other chemicals are of reagent quality. To control the p_{H} of the reaction mixture, buffer solutions composed with citric acid and sodium dihydrogen phosphate as recommended by MCILVAINE have been used. WALPOLE buffers consisting of sodium acetate hydrochloric acid are unsuitable because of the marked decelerating action of chloride ions on the reduction of mercuric chloride.

Procedure for the volumetric analysis

An aliquot volume of the mercuric chloride solution is taken in a conical flask, and treated with 20 ml. of the MCILVAINE buffer of the desired p_{H} and an excess

Table 2. *Influence of p_H and Concentration of Ascorbic Acid on the Reduction of Mercuric Chloride*

p_H	Mole ratio of $AH_2 : HgCl_2$	Time of reaction in minutes	Amount of $HgCl_2$ taken g.	Amount of $HgCl_2$ reduced g.	Remarks
4.0	1.2:1	5	0.1724	0.1724	Reaction complete
4.0	1.2:1	5	0.1120	0.1116	
4.0	1.2:1	10	0.1493	0.1487	
4.0	1.2:1	10	0.1113	0.1109	
4.0	1.2:1	10	0.0862	0.0862	
4.0	1.2:1	15	0.1357	0.1352	
4.0	1.2:1	30	0.1357	0.1353	
4.0	10:1	15	0.01783	0.03466	grey color, reduction carried too far
4.0	10:1	30	0.01783	0.03646	
4.0	5:1	15	0.01783	0.03646	
4.0	5:1	30	0.01783	0.03648	
4.0	2:1	30	0.01783	0.03646	
3.0	1.2:1	5	0.1357	0.08414	reduction incomplete
3.0	1.2:1	15	0.1357	0.1024	
3.0	1.2:1	30	0.1357	0.1355	reaction complete
3.0	1.2:1	60	0.1357	0.1357	
3.0	2.5:1	15	0.01783	0.01783	
3.0	5:1	15	0.01783	0.01783	grey color, reduction carried too far
3.0	10:1	30	0.01783	0.02540	
3.0	10:1	15	0.01783	0.02127	
3.0	10:1	30	0.01783	0.0254	
2.2	1.2:1	5	0.1357	0.03522	reduction incomplete
2.2	1.2:1	10	0.1357	0.04536	
2.2	1.2:1	30	0.1357	0.06088	
2.2	1.2:1	60	0.1357	0.07163	
2.2	2:1	15	0.01783	0.00960	
2.2	2:1	30	0.01783	0.01303	
2.2	5:1	15	0.01783	0.01646	
2.2	5:1	30	0.01783	0.01783	reaction complete
2.2	10:1	15	0.01783	0.01783	
2.2	10:1	30	0.01783	0.01783	

of a standard solution of ascorbic acid. After keeping the mixture for the required time, it is treated with 20% potassium iodide, 5 ml. of 1:1 sulphuric acid and 1.0 ml. of 0.5% starch solution. The mixture is then diluted to 250 ml. and titrated with standard potassium iodate solution. The end point is indicated by the appearance of a deep blue colour which is stable for about a minute in these titrations. As the end point is approached, it is desirable to carry out the titration by adding the iodate solution dropwise. For the success of the titration, it is necessary to maintain the concentration of sulphuric acid, potassium iodide and the dilution at about the values mentioned here. The quantity of potassium iodate consumed in the titration corresponds to the ascorbic acid that has been left over. This is subtracted from the quantity of ascorbic acid originally added and the difference arrived at corresponds to the amount of mercuric chloride taken.

All the results in Table 2 (p. 33) are expressed on the basis that the reduction of mercuric chloride stops at the mercurous chloride stage. That the reduction has proceeded partially to the metallic mercury stage is shown by the grey colour of the precipitate. Further, if any mercuric chloride has escaped reduction it can be detected by the appearance of a transient scarlet red color of the mercuric iodide during the subsequent addition of potassium iodide, specially if the addition is done dropwise, before titration with the potassium iodate. The results are presented in Table 2.

From the results in Table 2, it is evident that at p_H 4, the reduction of mercuric chloride proceeds quantitatively to the stage of mercurous chloride when the ascorbic acid is only in slight excess; but when the ascorbic acid is present in large excess the reduction proceeds further to the mercury stage. Somewhat similar is the case with the reduction at p_H 3. At p_H 2.2 the reduction does not proceed to the mercury stage whatever may be the concentration of ascorbic acid and whatever may be the time of contact of the reactants. It will also be noted that the speed of the reduction at this p_H increases with increase in the concentration of ascorbic acid. If this is taken in a concentration 5 to 10 times that of mercuric chloride the latter is quantitatively reduced to mercurous chloride. It will also be noted that the speed of reduction increases in general, with an increase in the p_H value of the medium.

Influence of Chloride, Bromide and Iodide Ions

It is well known that mercuric ions complex with chloride, bromide and iodide ions. Even mercurous chloride appears to form a complex with chloride ions as evidenced by its increased solubility in hydrochloric acid or sodium chloride solution. The solubility of mercurous chloride in water is 0.28 mg. at $24.6^\circ C$ according to KOHLRAUSCH⁷ per 100 ml. of solution; while it is 0.41 mg. at $25^\circ C$ in water containing 0.585 mg. of sodium chloride, according to RICHARDS and ARCHIBALD¹³. The solubility is 3.4 mg. of mercurous chloride in water containing 3.169 g. of hydrochloric acid at $25^\circ C$. In view of such complex formation, it will be interesting to study the effect of chloride, bromide and iodide on the speed of reduction of mercuric chloride by ascorbic acid. The results of such studies are given in table 3. A scrutiny of the results shows that chloride, bromide and iodide ions markedly inhibit the speed of reduction and that the deceleration is in the order $I^- > Br^- > Cl^-$. Even a small concentration of Cl^- of the order of 10^{-1} gram ion per litre inhibits the reaction to the extent of about 80 percent at p_H 2.2. It is because of this high decelerating action of the Cl^- ion that the quantitative reduction of mercuric chloride now proposed fails with acetate-hydrochloric acid buffers, while it succeeds with the citric acid phosphate buffers.

Table 3. *Influence of Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate and Perchlorate Ions on the Reduction of Mercuric Chloride by Ascorbic Acid*
 Amount of HgCl_2 taken = 0.01783 g. Time of reaction is 15 mts.

pH	Overall concentration of addendum	Mole ratio of $\text{AH}_2:\text{HgCl}_2$	Amount of HgCl_2 reduced g.	Remarks
2.2	1.00 M KCl	10:1	0.002053	
2.2	0.20 M KCl	10:1	0.002051	
2.2	0.10 M KCl	10:1	0.003429	
3.0	1.00 M KCl	10:1	0.003429	
3.0	0.20 M KCl	10:1	0.003929	
2.2	1.00 M KBr	10:1	0.001783	
2.2	0.20 M KBr	10:1	0.001780	
2.2	0.10 M KBr	10:1	0.001783	
3.0	1.00 M KBr	10:1	0.002743	
3.0	0.20 M KBr	10:1	0.003429	
3.0	0.10 M KBr	10:1	0.003929	
2.2	1.00 M KI	10:1	0.000686	
2.2	0.20 M KI	10:1	0.000686	
2.2	0.10 M KI	10:1	0.000686	
3.0	1.00 M KI	10:1	0.001783	
3.0	0.20 M KI	10:1	0.001783	
3.0	0.10 M KI	10:1	0.002743	
2.2	1.00 M NaNO_3	10:1	0.010960	
2.2	0.50 M NaNO_3	10:1	0.011660	
2.2	0.20 M NaNO_3	10:1	0.011660	
3.0	1.00 M NaNO_3	10:1	0.017800	reduction not carried to the mercury stage
3.0	0.50 M NaNO_3	10:1	0.017800	
3.0	0.20 M NaNO_3	10:1	0.017780	
2.2	1.00 M NaClO_4	10:1	0.017800	
2.2	0.20 M NaClO_4	10:1	0.017760	
2.2	0.10 M NaClO_4	10:1	0.017830	
3.0	1.00 M NaClO_4	10:1	0.017810	
3.0	0.20 M NaClO_4	10:1	0.017880	
3.0	0.10 M NaClO_4	10:1	0.017830	

Influence of Nitrate Ions

Table 3 also includes results of studies on the effect of nitrate ions on the speed of the reaction. These results show that nitrate ion exerts a small retarding effect at pH 2.2 with the result the reaction time is to be very much increased if quantitative reduction is desired at pH 2.2. It is interesting to note that even a low overall concentration of nitrate (0.2 M.) exerts a beneficent effect on the course of the reaction. Quantitative reduction of the mercuric chloride to mercurous chloride is obtained in 15 minutes even at pH 3 in the presence of nitrate, although the concentration of ascorbic acid is kept very high (that is, $\text{AH}_2:\text{HgCl}_2 = 10:1$); whereas under these conditions, the reduction proceeds further to the stage of metallic mercury, if nitrate is not added.

Table 4. *Influence of Nitrate and Perchlorate on the Reduction of Mercuric Chloride by Ascorbic Acid.* Amount of HgCl_2 taken = 0.01783 g

pH	Concentration of addendum	Time in minutes	Mole ratio of ascorbic acid and HgCl_2	Amount of HgCl_2 reduced g.
4.0	1.00 M NaNO_3	5	10:1	0.01779
	1.00 M NaNO_3	10	5:1	0.01780
	1.00 M NaNO_3	10	5:1	0.01783
	1.00 M NaNO_3	10	5:1	0.02578*
	2.00 M NaNO_3	5	5:1	0.01780
	2.00 M NaNO_3	10	5:1	0.01783
	2.00 M NaNO_3	15	5:1	0.01805*
	2.00 M NaNO_3	20	5:1	0.02984*
	1.00 M NaClO_4	5	10:1	0.01780
	1.00 M NaClO_4	10	10:1	0.02578*
	1.00 M NaClO_4	15	10:1	0.02712*
	2.00 M NaClO_4	5	10:1	0.01783
	2.00 M NaClO_4	10	10:1	0.02156*
	2.00 M NaClO_4	15	10:1	0.02305*
	1.00 M NaClO_4	5	5:1	0.01780
	1.00 M NaClO_4	10	5:1	0.01783
	1.00 M NaClO_4	15	5:1	0.01966*
	2.00 M NaClO_4	5	5:1	0.01780
	2.00 M NaClO_4	10	5:1	0.01779
	2.00 M NaClO_4	15	5:1	0.01783
5.0	1.00 M NaNO_3	5	10:1	0.01966*
	1.00 M NaNO_3	5	5:1	0.01783
	1.00 M NaNO_3	10	5:1	0.02441*
	1.00 M NaNO_3	15	5:1	0.02712*
	2.00 M NaNO_3	5	5:1	0.01772
	2.00 M NaNO_3	10	5:1	0.01783
	2.00 M NaNO_3	15	5:1	0.02238*
	1.00 M NaClO_4	5	10:1	0.01822*
	1.00 M NaClO_4	5	5:1	0.01780
	1.00 M NaClO_4	10	5:1	0.01966*
	1.00 M NaClO_4	15	5:1	0.02238*
	2.00 M NaClO_4	5	5:1	0.01783
	2.00 M NaClO_4	10	5:1	0.01783
	2.00 M NaClO_4	15	5:1	0.01783
	2.00 M NaClO_4	30	5:1	0.02174*

* The asterisk indicates that the reduction is carried to the mercury stage. In all other cases, the reduction to the mercurous chloride stage is quantitative.

Influence of Perchlorate Ions

The results obtained with sodium perchlorate are still more interesting. Unlike sodium nitrate, sodium perchlorate does not retard the reduction at pH 2.2, when the concentration of ascorbic is kept ten times that of mercuric chloride. Sodium perchlorate, however, exerts the same beneficial action as sodium nitrate on the course of the reduction at

p_H 3. Even at a low concentration of (0.1 M.) sodium perchlorate prevents the further reduction of mercurous chloride to metallic mercury at p_H 3.

In view of the inhibitory action of nitrate and perchlorate on the formation of metallic mercury at p_H 3, further experiments were conducted at p_H 4 and p_H 5. The results are given in Table 4.

*Recommended Procedure for the Determination of Mercuric Chloride
with Ascorbic Acid*

An aliquot of the neutral or nearly neutral solution of mercuric chloride is taken in an Erlenmeyer flask, and treated with 30 ml. of Mc ILVAINE buffer (p_H 2.2) and an excess of a known volume of a standard solution of ascorbic acid for 40 minutes; the quantity of ascorbic acid added should be enough to give a ratio ascorbic acid: HgCl₂ of at least 5:1. Then 5 ml. of 20% potassium iodide, 5 ml. of 1:1 sulphuric acid and 1.0 ml. of 0.5% percent starch solution are added to the reaction mixture which is diluted to 250 ml and titrated with a standard potassium iodate solution. The end point is indicated by a deep blue colour of the starch iodide complex stable for at least one minute. For a successful titration, the concentration of the sulphuric acid is not to exceed 0.5 N. The initial reaction between mercuric chloride and ascorbic acid can also be conducted at p_H 3, provided the ratio of ascorbic acid: HgCl₂ lies between the limits 2:1, and 5:1, in which case the time of reaction will vary from about 30 to 15 minutes respectively. The volume of potassium iodate run down corresponds to the amount of unreacted ascorbic acid. Knowing the amount of ascorbic acid originally added, we can determine the amount of mercuric chloride taken on the basis that the mercuric chloride is reduced to mercurous chloride. The results of some typical experiments are given in Table 5.

Table 5

S. No.	Amount of mercuric chloride	
	taken in g.	found in g.
1.	0.00892	0.00890
2.	0.03566	0.03560
3.	0.04458	0.04450
4.	0.0668	0.0664
5.	0.0904	0.0900
6.	0.2714	0.2710

Gravimetric Estimation of Mercuric Chloride

From the foregoing sections, it is evident that mercuric chloride can be reduced to mercurous chloride quantitatively at p_H 2.2 in 30 minutes if the ascorbic acid is taken five times in excess or at 3.0 p_H in 10 to 15 minutes time. In the volumetric method proposed an aliquot of the mercuric chloride is treated with a known excess of ascorbic acid, and the excess of ascorbic acid is determined by titration with standard potassium iodate solution. Alternatively, the precipitated mercurous chloride can be estimated gravimetrically. In our experiments the mercurous chloride was filtered through a tared Jena sintered glass crucible (No. 4), washed with cold water moderately, dried at 100 to 110°C. The results are given in Table 6 (p. 38).

The results in Table 6 show that mercuric chloride could be estimated gravimetrically also with the aid of ascorbic acid as reducing agent. The gravimetric procedure gives results somewhat low because of the loss of a small quantity of mercurous chloride in the wash water. The standard gravimetric procedure prescribed by HILLEBRAND and LUNDSELL* requires

* Applied Inorganic Analysis, p. 218, John Wiley & Sons, 1953.

Table 6

pH	Time in minutes	Mole ratio of AH ₂ :HgCl ₂	Amount of HgCl ₂	
			taken in g.	found in g.
3.0	10	1.20:1.00	0.1180	0.1036
	15	1.20:1.00	0.1180	0.1064
	60	1.20:1.00	0.1180	0.1174
	60	1.20:1.00	0.1770	0.1764
	60	1.20:1.00	0.2360	0.2354
	60	1.20:1.00	0.2950	0.2900
	60	1.20:1.00	0.0786	0.0785
	60	1.20:1.00	0.0590	0.0585
4.0	10	1.20:1.00	0.1180	0.1174
	15	1.20:1.00	0.1180	0.1174
	30	1.20:1.00	0.1180	0.1176
	15	1.20:1.00	0.0590	0.0587
	15	1.20:1.00	0.0786	0.0784
	15	1.20:1.00	0.1180	0.1174
	15	1.20:1.00	0.1770	0.1763
	15	1.20:1.00	0.2360	0.2355
	15	1.20:1.00	0.2950	0.2940

treatment with phosphorous acid for 12 hours. The present method requires 10 to 15 minutes only at pH 4.0 and 60 minutes at pH 3.0 taking ascorbic acid only in slight excess. If the ascorbic acid is taken in greater excess the time at pH 3 can also be reduced to 15 to 30 minutes.

Summary

1. Conditions have been established for the quantitative reduction of mercuric chloride to mercurous chloride by ascorbic acid. The speed of reduction increases with increasing pH and increasing concentration of ascorbic acid. At pH 2.2, the reduction takes place quantitatively to mercurous chloride without any formation of metallic mercury, whatever may be relative concentrations of the reactants. At this pH, the reduction is complete in 15 to 30 minutes for ascorbic acid concentrations taken 10 times in excess or 5 times in excess respectively of the mercuric chloride. At pH 3 and 4, ascorbic acid should be taken at concentrations lower than this and the times of reaction also carefully controlled if the formation of mercury is to be avoided. At pH 5 and above, it is difficult to limit the reduction to the mercurous chloride stage without proceeding further to the metallic mercury stage.

2. Chloride, bromide and iodide have been found to inhibit the reduction very markedly. The control of pH should be made with buffer solutions free from chloride ions. It is for this reason that acetate-hydrochloric acid buffers have been found unsuitable, while phosphate-citric acid buffers are found to be quite suitable.

3. The reaction has been utilised for the volumetric or gravimetric determination of mercuric chloride. For the volumetric determination an aliquot of the neutral solution of mercuric chloride is treated with a known excess of standard solution of ascorbic acid under the specified conditions and the unreacted ascorbic acid estimated by titration with a standard solution of potassium iodate after adding dilute sulphuric acid (overall concentration, 0.5 N), dilute solution of potassium iodide and starch. Blanks run at the same time have shown that ascorbic acid does not undergo any autoxidation under the conditions of the experiment and at the concentrations employed.

4. The gravimetric determination is carried out by washing the mercurous chloride, drying and weighing the same.

References

- ¹ BALLENTINE, R.: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **13**, 89 (1941). — ² CARTER, S. R., and R. ROBINSON: *J. chem. Soc. (London)* **1927**, 267. — ³ EMMERIE, A.: *Acta brevina neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol.* **4**, 141 (1934). — ⁴ ERDEY, L., and E. BODOR: *Analyt. Chemistry* **24**, 418 (1952); cf. *Z. analyt. Chem.* **137**, 293 (1952/53). — ⁵ ERDEY, L., and H. BUZÁS: *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **4**, 195 (1954); cf. *Z. analyt. Chem.* **147**, 70 (1955). — ⁶ FLASCHKA, H., and H. ZAVAGYL: *Z. analyt. Chem.* **132**, 170 (1951). — ⁷ KOHLRAUSCH, F.: *Z. physik. Chem.* **64**, 150 (1908). — ⁸ LATIMER, W. M.: *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. p. 175. Prentice Hall Inc. 1952. — ⁹ MURTHY, K. S., and C. R. VISWANADHAM: *Proc. nat. Inst. Sci. India* **10**, 217 (1944). — ¹⁰ POPOFF, S., J. A. RIDDICK, V. WIRTH and D. OUGH: *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 1195 (1931). — ¹¹ PTITSYN, B. V. and KOZLOV, V. A.: *Ž. anal. Chim.*, **4**, 35 (1949); cf. *Z. analyt. Chem.* **132**, 171 (1951). — ¹² RANDALL, M., and L. E. YOUNG: *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 989 (1928). — ¹³ RICHARDS, T. W., and E. H. ARCHIBALD: *Z. physik. Chem.* **40**, 385 (1902). — ¹⁴ ROSENTHALER, L.: *Z. Vitaminforsch.* **9**, 342 (1939). — ¹⁵ RUDRA, M. N.: *Current Sci.* **21**, 229 (1952). — ¹⁶ STATHIS, E. E. C.: *Analyt. Chemistry* **20**, 271 (1948). — ¹⁷ STATHIS, E. E. C., and H. C. GATOS: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **18**, 801 (1946). — ¹⁸ SURYANARAYANA RAO, S. V., U. VEERESWARA RAO, and G. GOPALA RAO: *Z. analyt. Chem.* **145**, 88 (1955). — ¹⁹ SVIRBELY, J. L.: *Biochemic. J.* **29**, 1547 (1935). — ²⁰ SZENT GYÖRGYI, A.: *Biochemic. J.* **29**, 1545 (1935).

Prof. G. GOPALA RAO, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair
(India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel u. Gesundheitspflege bezügliche

Zucker. R. L. WHISTLER¹ gibt nützliche Winke zur *Säulenchromatographie mittels Kohle oder Cellulosepulver*. Bei Kohle hat es sich als zweckmäßig erwiesen, sie vor Gebrauch mit 1%iger Salzsäure und Wasser zu waschen, um Aschenbestandteile zu entfernen, welche Zucker isomerisieren könnten. — Gewöhnlich mischt man das Kohlepulver mit Celite-Filterhilfe, damit die Lösungsmittel schneller hindurchlaufen. Beim Entwickeln löst sich aber zuweilen etwas Celite und flockt im konzentrierten Eluat wieder aus. Man kann es zwar durch Filtrieren durch Bakterienfilter oder durch Trockendampfen und Aufnehmen der Zucker in Wasser entfernen, besser ist es dann aber, auf die Verwendung von Celite zu verzichten und statt dessen Kohle allein, und zwar wegen der besseren Durchlässigkeit gesiebte (Fraktionen zwischen 40–60 und 80 mesh [= etwa 16 bzw. 32 Din]) zu benutzen. Dadurch wird gleichzeitig noch die Kapazität der Säule erhöht. — Beim Arbeiten mit Cellulosepulver findet man gelegentlich im Eluat auch Zucker, welche in der Analysenlösung gar nicht vorhanden waren, sondern aus den Hemicellulosen des Zellstoffpulvers stammen. Hiergegen hilft nur sorgfältiges Waschen mit Wasser vor der Benutzung.

— Um bei langen Säulen die Durchflußgeschwindigkeit zu erhöhen, ist es vorteilhafter, oben mit Überdruck als unten mit Vakuum zu arbeiten, weil beim Saugen im unteren Teil der Säule leicht Hohlräume entstehen können. — Die Meinungen sind darüber geteilt, ob man die Adsorptionsmittel trocken oder als Brei in die Säule füllen soll. Beide Arbeitsweisen haben ihre Vorteile. Aufschlämmungen dürfen jedoch nicht zu dünn sein, weil sonst Fraktionierung nach der Teilchengröße oder bei Mischungen, z. B. mit Celite, Entmischung eintreten kann. F. NEUMANN

M. POTTERAT und H. ESCHMANN² empfehlen zur *Bestimmung von Zucker* die Verwendung einer alkalischen, komplexonhaltigen Kupferlösung anstelle der Lösung nach LUFF-SCHOORL und Bestimmung des reduzierten Kupfers durch eine komplexometrische Titration. Mit dieser Methode konnten genaue Werte erhalten und ferner verschiedene Mängel der Methode nach LUFF-SCHOORL umgangen werden. — *Arbeitsweise.* 10 ml der Kupferlösung (25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung mit einer Mischung, bestehend aus 37,22 g Komplexon III in 250 ml Wasser und 286 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 300 ml Wasser, vermischt und zu 1 l ergänzt; nach einigen Tagen wird filtriert) und 10 ml einer Zuckerlösung, die ungefähr 2,5–35 mg Zucker enthält, werden in einem Filterkolben³, in dem in einem Arbeitsgang sowohl gekocht als auch filtriert werden kann (s. unten) innerhalb 2 min auf einen Luftbad über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach 10 min langem Erhitzen wird mit 20–25 ml kaltem Wasser verdünnt, abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Durch Auftropfen von 3–6 Tr. konz. Salpetersäure löst man den Niederschlag, spült mit 5 ml 1 n Salpetersäure nach und erhitzt sofort zum

¹ Science (Lancaster, Pa.) **120**, 899–900 (1954). Purdue Univ., Lafayette, Ind.

² Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 312–329 (1954). Service fédéral de l'hygiène publique, Bern (Schweiz).

³ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 329–330 (1954).

Sieden. Anschließend löst man die letzten Reste Kupferoxydul durch Absaugen der Lösung durch den Filtertiegel in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, der sich in einer Wirttschen Saugflasche befindet. Zur Titration neutralisiert man mit 1 n Ammoniak und setzt noch weiterhin 5—10 ml Ammoniak zu. Die klare Lösung wird mit ungefähr 250 ml Wasser verdünnt, 10—30 mg einer Indicatorlösung werden zugegeben (Murexid und Natriumchlorid im Verh. 1:100) und mit 0,02 m Komplexon III-Lösung bis zum Farbumschlag nach Purpurbrau titriert.

Zur Berechnung der Zuckergehalte in Milligramm werden folgende Faktoren angegeben:

$K =$ ml Komplexon 0,02 m	Glucose	Fructose	Lactose (H ₂ O-frei)	Maltose (H ₂ O-frei)
	Invertzucker			
2,5 — 5,0	0,736 K + 0,24	0,700 K + 0,52	1,000 K + 0,09	0,921 K + 0,27
5,0 — 10,0	0,756 K + 0,14	0,742 K + 0,31	1,009 K + 0,05	0,921 K + 0,27
10,0 — 15,0	0,783 K — 0,11		1,041 K — 0,28	0,971 K — 0,22
15,0 — 20,0	0,803 K — 0,42		1,077 K — 0,82	0,997 K — 0,61
20,0 — 25,0	0,822 K — 0,80		1,087 K — 1,01	1,018 K — 1,03
25,0 — 30,0	0,838 K — 1,20		1,094 K — 1,20	1,074 K — 2,44
30,0 — 35,0	0,901 K — 3,07		1,094 K — 1,20	1,110 K — 3,52
35,0 — 40,0	0,946 K — 4,66		1,180 K — 4,20	1,165 K — 5,44

Der von M. POTTERAT und H. ESCHMANN¹ entwickelte Filterkolben (Abb. 1) ist ein 100 ml faßender Jenaer Rundkolben mit engem Hals, an den ein ALLIHN-Rohr mit Glasfritte (Jenaer 15 G 4) angeschmolzen ist. Man kann in dem Apparat leicht 40 ml Lösung verarbeiten. In der Kochstellung bildet der Hals mit der Horizontalen einen Winkel von 45°. Das Kühlrohr ist im Hals mit einem Gummiring befestigt. Um das Sieden zu erleichtern gibt man eine Glaskugel von 8—9 mm $\varnothing$ in den Kolben.

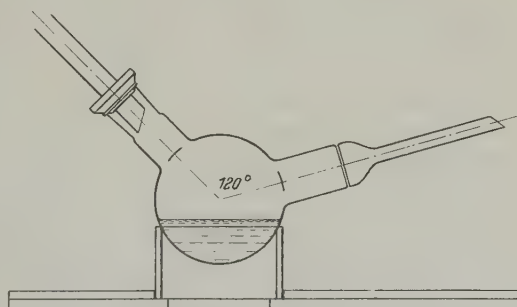


Abb. 1. Filterkolben nach POTTERAT und ESCHMANN

DORIS HEILIGMANN

Zur Glucose-Bestimmung mit Kaliumeisen(III)-cyanid nach HAGEDORN-JENSEN stellte E. PASCHKE² Versuche an, die ergaben, daß bis zu hohen Glucosekonzentrationen strenge Proportionalität zwischen vorgegebener Glucose und reduzierter Menge Kaliumhexacyanoferrat(III) besteht. Ferner geht die Eichgerade durch den Koordinatenursprung. 1 ml 0,05 n $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 1,567 mg Glucose. Hieraus ergibt sich, daß man bei richtiger Arbeitsweise sowohl auf die in der Literatur angegebenen empirischen Tabellenwerte als auch auf die Blindwertbestimmungen verzichten kann.

H.-F. KURANDT

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 45, 329—330 (1954).

² Angew. Chem. 67, 208 (1955). T. H. Hannover.

Die Analyse technischer Glucose, wie sie im „Laboratoire Syndical des Chocolatiers et Confiseurs de France“ durchgeführt wird, beschreibt J. VOLLAIRE-SALVA¹. 50 g des Analysenmaterials wägt man mit einer Genauigkeit von 0,01 g in ein Becherglas, gibt die gleiche Menge Wasser zu, löst durch Erwärmen auf 70° C und ergänzt nach der Lösung erforderlichenfalls das verdunstete Wasser. 20 g dieser Lösung versetzt man mit je 0,5 ml der beiden CARREZ-Lösungen und füllt im Meßkolben auf 100 ml auf. Von dieser 10%igen Glucoselösung wird die optische Drehung für Na-Licht bestimmt. Zur Hydrolyse der in dem Zucker enthaltenen Dextrine gibt man 25 ml der Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben, fügt 0,5 ml Salzsäure (D 1,19) zu und erhitzt 3 Std unter Rückfluß zum Sieden. Nach Abkühlung neutralisiert man mit n Natronlauge gegen Methylrot und verdünnt die Lösung auf 500 ml. 10 ml dieser 0,5%igen Lösung werden nach Verdünnen mit 15 ml dest. Wasser mit 25 ml LUFF-SCHOORL-Reagens (LSR) versetzt und diesem Verfahren entsprechend titriert. Von der 10%igen Glucoselösung verdünnt man einen Teil im Verhältnis 1:10. 10 ml der Verdünnung werden nach Zusatz von 15 ml Wasser ebenfalls mit 25 ml LSR versetzt und titriert. Schließlich wird eine Blindtitration mit 25 ml LSR und 25 ml Wasser durchgeführt. Zur Ermittlung des Wassergehaltes der Analysensubstanz werden in einem Nickeltiegel ($\varnothing = 60$ mm, $h = 25$ mm) 20 g reiner, auf 800° C erhitzter Sand eingewogen und dieser 4 Std bei 100–101° C getrocknet. Dann wägt man etwa 2 g des Zuckers genau in den Tiegel, fügt 1 ml heißes Wasser zu, mischt mit einem Spatel und verrührt schließlich den Tiegelinhalt mit 30 ml absolutem Äthanol. Der Tiegel mit Spatel bleibt über Nacht bei 100–101° C im Trockenschrank stehen. Am folgenden Tage wird 4 Std bei 600 mm Hg und 70° C unter leichtem Durchströmen von durch Schwefelsäure geleiteter Luft getrocknet. Nach Abkühlung in einem Exsiccator über Silicagel wird gewogen. Das Original enthält ein ausführlich durchgerechnetes Analysenbeispiel.

K. SÖLLNER

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügl. Methoden.

O-substituierte Alkylphenole und monosulfonierte Diphenyle in oberflächenaktiven Stoffen sind nach Beobachtungen von M. J. ROSEN² mit konz. Schwefelsäure und Formaldehyd an der bei dieser Reaktion auftretenden Rotfärbung nachzuweisen. Positive Reaktion ist nur bei aromatischen Kernen zu erhalten, die nicht durch die Gruppen $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_3$ inaktiviert sind. Während Verbindungen mit dem Benzolkern wie angegeben Rotfärbung geben, liefern mehrkernige Aromaten Grün-, Blau- oder Purpurfärbungen. — *Ausführung.* 50 mg (oder 1 Tr.) der wasserfreien oberflächenaktiven Substanz, z. B. durch Extraktion mit Methanol oder durch eine andere geeignete Methode aus einem zusammengesetzten Produkt gewonnen, löst oder dispergiert man in 0,5 ml Kohlenstofftetrachlorid. Man fügt 1 ml 95%ige Schwefelsäure zu, schüttelt kräftig und notiert die Färbung (I). Dann versetzt man mit 1–2 Tr. 37 Gew.-%igem Formaldehyd, schüttelt und stellt erneut die Färbung fest (II). — Das Verhalten zahlreicher Handelsprodukte (von USA-Firmen) ist in der Originalarbeit in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt. Positive Reaktion (I gelb bis orangegelb, II dunkelrot) geben u. a. Igepale (Antara), gewisse Hyamine, Tritone (Rohm & Haas) Tergitole (Carbide & Carbon). Negative Reaktionen (I farblos bis rotbraun, II gelb bis grün) liefern Naphthalinderivate (Aerosol OS, Alkanol B), Stoffe mit inaktivierten Benzolkernen (Hyamine 2389, Triton X-400, Ultrawet K, Detergent D-40 usw.) sowie alle Verbindungen ohne aromatischen Kern. Die I-Färbung gibt

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 58–66 (1955). Labor. Syndical des Chocolatiers et Confiseurs de France, Paris.

² Analyt. Chemistry **27**, 111–114 (1955). Brooklyn College, Brooklyn, N.Y.

den Sättigungsgrad der nichtaromatischen Moleküle an. Ein *Erdöl*derivat (Hyponat L 50) liefert *braune* Färbungen, *Tallöl*derivate *rotorange* Färbungen, *Ölsäure*derivate, wie Emulphor VN-430 und ON-870, usw. geben *hellorange* Färbungen und gesättigte Verbindungen (Span 60, Pluronic L 62 usw.) *hellgelbe* Färbungen oder bleiben farblos.

H. FREYTAG

Um die Bestandteile von Gemischen oberflächenaktiver Substanzen insbesondere in synthetischen Waschmitteln qualitativ und quantitativ zu ermitteln, haben C. KORTLAND und H. F. DAMMERS¹ eine große Zahl von bekannten physikalischen und chemischen Operationen zu einem Trennungsgang zusammengefügt, nach welchem sich die bisher im Handel befindlichen Kompositionen mit einem hohen Grad von Sicherheit analysieren lassen. Aus Raummangel kann hier das Aufteilungsschema nicht in allen Einzelheiten wiedergegeben werden. — Die Untersuchung beginnt mit einer Vorprüfung auf die Natur des mengenmäßig wichtigsten oberflächenaktiven Bestandteils, z. B. auf die Anwesenheit der am häufigsten verwendeten anionaktiven Substanzen durch Methylenblautitration nach S. R. EPTON². Daran schließt sich die Entfernung von anorganischen Stoffen (z. B. Natriumsulfat) an, indem man die konzentrierte wäßrige Waschmittellösung mit Isopropylalkohol bis zu einer Alkoholkonzentration von 92% versetzt. Ammoniumsalze würden manche Trennungen erschweren und werden daher mit Brom in alkalischer Lösung zerstört. Durch qualitative Prüfung stellt man fest, ob anionaktive oder kationaktive Substanzen allein oder in Mischung mit nichtionaktiven Waschmitteln vorliegen (Fällung mit entgegengesetzt ionaktiven Substanzen bzw. Färbung mit Jodlösung bei Äthylenoxydderivaten). Für jede dieser Gruppen ist ein besonderer Trennungsgang angegeben, wobei Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln und die Widerstandsfähigkeit bzw. Empfindlichkeit gegen Säurehydrolyse als Hilfsmittel benutzt werden. Nach der Aufteilung werden die Komponenten durch bekannte Reaktionen identifiziert, während die Extraktionsrückstände zur gravimetrischen Bestimmung dienen.

F. NEUMANN

Bei einem Vergleich von Methoden für die Extraktion von Kalium und Phosphorsäure aus dem Boden fanden G. SEMB und G. UHLEN³ von fünf Methoden mit der von REITENMEIER⁴ für Kalium und mit der „Lactatmethode“ nach EGNER für Phosphorsäure die besten Vergleichswerte zu den Erträgen entsprechender Feldversuche. Nach der Methode REITENMEIER werden 10 g Boden mit 150 ml n HNO₃ 10 min kochend extrahiert und nach Methode EGNER werden 2,5 g Boden zwei Std mit 125 ml 0,01 n Calciumacetatlösung, welche mit Salzsäure auf pH 3,7 gebracht ist, geschüttelt. Die Bestimmung organischer Phosphorsäure nach DAMSGAARD-SØRENSEN⁵ gibt gute Vergleichswerte nur in Böden der pH-Bereiche von 5,5–6,0 und > 6,0 dagegen nicht bei pH < 5,5.

W. GRÜTZ

Über die Genauigkeit flammenphotometrischer Bestimmung von Kalium, Calcium und Magnesium in Böden und Pflanzen stellten D. C. MACKAY und W. A. DELONG⁶ Untersuchungen an. Als Photometer wurde ein Beckman DU-Spektrophotometer mit dem Flammenzusatz 9200 verwandt, als Empfangsgerät ein Elek-

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 58–64 (1955). Koninkl./Shell-Lab., Amsterdam.

² Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948); vgl. diese Z. **130**, 112 (1949/50).

³ Acta Agric. scand. (Stockh l'm) **5**, 44–68 (1955). Inst. of soil science and inst. of fertilisation, Agricultural college of Norway.

⁴ Soil. Sci. Soc. Amer., Proc. **12**, 158–162.

⁵ Tidsskr. Planteavl. (København) **50**, 653–675 (1946).

⁶ Canad. J. Agricult. Sci. **34**, 451–459 (1954). Macdonald College, Que. (Canada).

tronenvervielfacher mit wachsender Empfindlichkeit im Spektralbereich unterhalb 600 m μ benutzt. Standardlösungen, die Chloride von Kalium, Calcium und Magnesium in 0,2 n Salzsäure enthalten, wurden hergestellt und durch entsprechende Verdünnungen die Eichkurven aufgenommen. — Die Böden werden mit NH₄-acetat ausgelaugt, so daß die austauschbaren Kationen Ca, Mg, K in Lösung gehen. Der Überschuß von Ammoniumacetat muß mit HCl-HNO₃ zerstört werden und schließlich müssen die Salze in die Chloride übergeführt werden. Beim Aufschluß von Pflanzenmaterial ist einem nassen Aufschluß mit Salpetersäure-Salzsäure der Vorzug vor einem trockenen Aufschluß zu geben. Phosphorsäure muß vor der Bestimmung von Ca und Mg entfernt werden. Das geschieht durch einen Kationenaustauscher, aus dem die Kationen nach Entfernen der Phosphorsäure mit Ammoniumnitrat wiedergewonnen werden. Die K-Bestimmung wird durch Phosphat-Ion nicht gestört. — *Ausführung.* a) *Analyse von Böden.* 15 ml n Ammoniumacetatlösung (pH 7) werden zu 5 g lufttrockenem Boden gegeben, das Gemisch eine Std geschüttelt und über Nacht stehengelassen. Die Suspension wird umgeschüttelt und durch einen Gooch-Tiegel (25 ml), der mit Filter und 3–4 g Sand (mit Säure gewaschen) bedeckt ist, filtriert. Es wird mit 4 $\times$ 15 ml Portionen Ammoniumacetatlösung nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen eingengt und nach Hinzufügen von Salpetersäure und Salzsäure zur Trockne eingedampft. Nach Zugabe von weiteren 5 ml konz. Salzsäure dampft man wiederum zur Trockne ein und entwässert die Salze durch zweistündiges Erhitzen auf einem Dampfbad bei 75–80° C. Der Rückstand wird in 25 ml 0,2 n Salzsäure aufgenommen und 2 min auf einer Heizplatte erhitzt, damit alle Kationen in Lösung gehen. Nach Abkühlen und Absitzenlassen der Silicate wird die überstehende Flüssigkeit in der Flamme versprüht und photometriert. Die Ergebnisse sind mindestens ebenso gut, wie die mit den üblichen chemischen Methoden. — b) *Analyse von Pflanzen.* 0,25 g getrocknetes Pflanzenmaterial (10–12 Std auf 105° C erhitzt) wird rasch abgewogen und mit 10 ml konz. Salpetersäure in einem bedeckten 50 ml-Becherglas auf einer Heizplatte so lange erhitzt, bis nur noch wenige Milliliter Flüssigkeit vorhanden sind. Nach Hinzufügen von weiteren 10 ml Salpetersäure und 5 ml konz. Salzsäure wird das Gemisch zur Trockne eingedampft. Die Salze werden in die Chloride umgewandelt und durch Hinzugeben von weiteren 5–10 ml Salzsäure und Eindampfen auf dem Dampfbad die Stickoxyde vertrieben. Die Kationen werden in 25 ml 0,2 n Salzsäure gelöst; nach dem Abkühlen werden 4 ml dieser Flüssigkeit langsam durch eine Säule mit einem Kationenaustauscher (Dowex-50) 4 $\times$ 80 mm, der mit NH₄⁺ gesättigt ist, geschickt. Nach sorgfältigem Waschen mit dest. Wasser werden die Kationen mit 50 ml 5 n Ammoniumnitratlösung (1 ml/min) aus dem Austauscher entfernt. Der Überschuß der Ammoniumsalze wird durch Behandeln mit Salpeter-Salzsäuregemisch zerstört, die Lösung zur Trockne eingedampft; die Salze werden wie vorher in die Chloride verwandelt. Nach Lösen in 10 ml 0,2 n Salzsäure werden Calcium und Magnesium flammenphotometrisch bestimmt. Die Bestimmung von Kalium geschieht in der nicht durch den Ionenaustauscher geschickten Lösung. Die Fehlergrenze liegt bei Calcium bei 3%, bei Magnesium und Kalium bei ungefähr 6%.

H.-F. KURANDT

Bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in Futtermitteln und Böden stören Phosphat, Eisen und besonders Aluminium, die bis zu 35% zu niedrige CaO-Werte vortäuschen. H. WESTERHOFF¹ empfiehlt, die Phosphatfehler durch Zugabe eines Phosphatüberschusses zur Probe auszuschalten² und Eisen sowie

¹ Landwirtsch. Forsch. 7, 128–130 (1955). Landw. Unters.-Amt, Oldenburg.

² Ähnliche Vorschläge wurden bereits von anderer Seite gemacht (vgl. z. B. diese Z. 142, 281 (1954) (Der Ref.).

Aluminium vor der Calciumbestimmung in Form der basischen Acetate auszufällen. — *Durchführung* 2,5 g Substanz werden verascht, in einen 100 ml-Meßkolben übergespült, mit 10 ml 25%iger Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt. Man läßt die ungelösten Teile kurz absitzen und pipettiert 10 ml der Lösung in ein 100 ml-Kölbchen, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 70 ml, fügt 2 ml $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung (92 g im Liter) hinzu und erhitzt zum Sieden. Zur siedendheißen Lösung gibt man 4 ml Ammoniumacetatlösung (500 g im Liter), läßt nochmals kurz aufkochen, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Die so erhaltene Lösung wird im Flammenphotometer zerstäubt. Standardlösungen: Zu 0,5; 1; bis 10 ml CaCl_2 -Lösung (1 g CaO in wenig Salzsäure im Liter) in 100 ml-Kölbchen werden 1 ml 25%ige Salzsäure, 2 ml $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - und 4 ml Ammoniumacetatlösung gegeben und auf 100 ml aufgefüllt. Bei Verwendung eines umgebauten SCHUEKNECHT-WAIBEL-Gerätes als Flammenphotometer, einer Selenzelle S_{38} der Fa. Lange, Berlin, und einem Lichtfilter KR_1 der Fa. Musterschmidt, Göttingen, wurden bei einer Anzahl von Untersuchungen folgende Abweichungen gefunden: bis 5% Fehler bei 54% der Proben, 5–10% Fehler bei 31,5% der Proben, über 10% Fehler bei 14,5% der Proben.

H.-F. KURANDT

Für die Bestimmung von pflanzenaufnehmbarem Magnesium extrahiert P. SCHACHTSCHABEL¹ 5,00 g Boden mit 50 ml 0,025 n Calciumchloridlösung 2 Std und mißt innerhalb von 30–90 min im Extrakt mittels Titangelb die Extinktion bei einer Schichtdicke von 10 mm und einer Wellenlänge von 545–550 μ gegen eine Blindlösung. Die Eichkurve ist im Bereich von 0,02–0,30 mg Mg eine Gerade. Durch die Extraktion mit Calciumchlorid gehen so wenig Al, Fe, Mn und PO_4 in Lösung, daß sie bei der Mg-Bestimmung nicht stören. Die Fehlergrenze liegt bei Mg-Werten bis 11 mg selten über 0,3 mg = 2,7%. Als vorläufige Grenzzahl, unter welcher der Boden als Mg-düngebedürftig anzusprechen ist, wird für leichte Böden 5 mg, für Lehm Böden 7 mg und für Tonböden 12 mg/100 g Boden vorgeschlagen (65 Literaturzitate).

W. GRÜTZ

Der leichtlösliche Anteil der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän und Zink im Boden wird von H. BARON² im Extrakt einer Acetattufferlösung (pH 4,0) zusammen mit den Makronährstoffen Kali, Phosphorsäure und Magnesium nebeneinander in an sich bekannter Weise bestimmt. Die Acetattufferlösung wird aus 20 g Ammoniumacetat, 66 g Ammoniumsulfat und 62,5 g Eisessig in einem Volumen von 1000 ml Wasser bereitet. Zur Extraktion einer Bodenprobe werden 50 g Boden und 250 ml Lösungsmittel während 2 Std bei Zimmertemperatur geschüttelt und anschließend durch ein mit Salzsäure gewaschenes Filter klar filtriert. Bor wird mit dem Reagens 1,1'-Dianthrimid, Eisen mit α -x'-Dipyridyl, Kobalt mit β -Nitroso- α -naphthol, Kupfer mit Diäthylthiocarbaminat, Mangan als Permanganat, Molybdän mit Rhodanid und Zinnchlorür und Zink mit Dithizon in entsprechenden Anteilen bestimmt. Ebenfalls werden Kalium, Phosphorsäure und Magnesium in bekannter Weise in aliquoten Anteilen erfaßt. Der Gehalt des Bodens an leichtlöslichen Mikroelementen ist zwischen folgenden Grenzen gemessen worden, dabei sind die entsprechenden Zahlen in ppm. angegeben: Bor 0,1–15; Eisen 5–100; Kobalt 0,05–6; Kupfer 0,3–6; Mangan 10–200; Molybdän 0,030–0,240; Zink 0,5–10.

W. GRÜTZ

¹ Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 9–23 (1954). T. H. Hannover.

² Landwirtsch. Forsch. **7**, 82–89 (1955). Landwirtsch. Vers.- u. Forsch.-Amt Augustenberg.

Zur Bestimmung kleinster Mengen Kobalt in biochemischen Substanzen und Böden bringen K. SCHARRER und N. TAUBEL¹ zunächst eine Übersicht über die gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden und empfehlen dann folgende *Arbeitsweise*. Etwa 10 g des Materials versacht man bei 550° C, zum Schluß unter Befechten mit 10%iger Ammoniumcitratlösung, nimmt mit 5 ml Salzsäure (1:1) auf, verdünnt mit 20 ml Wasser und erwärmt, bis alles gelöst ist. Man filtriert in einen graduierten Scheidetrichter, neutralisiert nach dem Auswaschen mit 2 n Natronlauge gegen Phenolphthalein, gibt so viel 1 n Salzsäure dazu, daß die Lösung daran 0,1 n ist, und trennt das Kupfer durch Ausschütteln mit 20 ml Dithizonlösung (0,5 g in 1 l CCl₄) ab. Dann fügt man je Gramm Ausgangssubstanz 1 ml Ammoniumcitratlösung (s. u.) hinzu und neutralisiert mit 2 n Natronlauge (Phenolphthalein); tritt dabei ein Niederschlag auf, so muß mehr Citratlösung zugegeben werden. Die Lösung extrahiert man nun so oft mit 20 ml Dithizonlösung, bis die Dithizonsechicht die ursprüngliche grüne Farbe beibehält, raucht die vereinigten Dithizonextrakte mit 2 Tr. konz. Schwefelsäure und 1,5 ml Überchlorsäure (D 1,67) völlig ab, nimmt mit 1 ml 0,2 m Citronensäurelösung auf, verdünnt mit 5 ml Wasser und gibt 1,2 ml Pufferlösung (6,2 g Borsäure + 35,6 g krist. Na₂HPO₄ + 500 ml 1 n Natronlauge im Liter) hinzu. Der pH-Wert soll nun bei 8,0 liegen (Indicatorpapier). Anschließend versetzt man mit 0,5 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Nitroso-R-salz, kocht 1 min, läßt 1 ml konz. Salpetersäure zutropfen, kocht wieder 1 min und verdünnt nach dem Abkühlen im Dunkeln im Meßkolben auf 15,5 ml. Die Lösung wird bei 20° C gehalten und nach 20 min im Photometer „Elko II“ mit Filter S 53 in der 5 cm-Küvette gemessen. Mit der Methode können 0,4—5 µg Co mit einem Fehler von ± 5% ermittelt werden. — Bei hohem Kobaltgehalt kann bei einer Einwaage von 1—2 g auf die Abtrennung von Cu und Fe verzichtet werden. — Zur Darstellung der Lösung von Ammoniumcitrat löst man 400 g im Liter, stellt mit konz. Ammoniak pH 8,5 ein, extrahiert mit 20 ml Dithizonlösung bis die wäßrige Phase orange bleibt und entfernt das gelöste Dithizon durch Ausschütteln mit CCl₄. — Mit bekannten Mengen Co wird eine Eichkurve aufgestellt.

G. DENK

Ein colorimetrisches Schnellverfahren zur Bestimmung des Gehaltes von Erde an organischer Substanz beschreibt R. H. JOSH²: 1 g der Bodenprobe wird in einem Reagensglas mit 2 ml 2,5 n Kaliumdichromatlösung versetzt. Nach langsamem Zusatz von 2,5 ml konz. Schwefelsäure wird die Mischung von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach 10 min läßt man absitzen, entnimmt 3—4 Tropfen der Reaktionslösung und vergleicht ihre Farbe auf einer Porzellantüpfelplatte mit den aus Böden bekannten Gehaltes an organischer Substanz auf die gleiche Weise erhaltenen Standardfarben: bei Böden mit 2,80% organ. Subst.: glänzend moosgrün, 2,01%: saftgrün, 1,53%: goldbronzegrün, 1,04%: bräunlichgelb, 0,704%: rötlichbraun. Durch Teilung der gefundenen Prozentzahl mit 18 kann der Stickstoffgehalt des organischen Anteils in etwa berechnet werden. Eine Tabelle im Original zeigt die gute Übereinstimmung der nach dieser Schnellmethode ermittelten Werte mit den nach dem Verfahren von ALLISON bestimmten Zahlen.

K. SÖLLNER.

Alkalilösliche und säurefällbare Bodenhuminsäuren können nach E. WELTE³ durch Messung zweier Extinktionen (E) bei zwei verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 472$ und $\lambda = 664 \text{ m}\mu$) in ihrem Farbtyp durch den Farbquotienten $Q = E_{472}/E_{664}$ charakterisiert und gleichzeitig in ihrer Konzentration (cmg Huminsäure je 100 g Trocken-

¹ Landwirtsch. Forsch. 7, 105—112 (1955). Justus-Liebig-Hochsch., Gießen.

² Proc. Indian Acad. Sci., Sect. B, 41, 69—73 (1955). Agricult. Res. Inst., Nagpur, Madhya Pradesh (Indien).

³ Angew. Chem. 67, 153—155 (1955). Univ. Göttingen.

masse) unter Zugrundelegung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes durch folgende Gleichung quantitativ bestimmt werden: $c = m \cdot E_{472} - n \cdot E_{664}$, wobei $m = a/b$ und $n = 1/a$ ist. a und b sind Stoffkonstanten, für welche vorläufig die Werte $a = 9,71 \cdot 10^{-3}$ und $b = 0,776$ gefunden wurden. Die „Farbquotienten“, das sind die Quotienten der Extinktion E_{472}/E_{664} , liegen für Braunhuminsäuren zwischen 5,0–5,5 und für Grauhuminsäuren zwischen 2,2–2,8. Die im Boden auftretenden Mischungen zwischen beiden Huminsäuren können durch den Farbquotienten je nach dem höheren Anteil der einen oder der anderen Huminsäuren gekennzeichnet werden. Der Farbquotient der Grauhuminsäuren ist dabei stark vom N-Gehalt abhängig, und zwar wird der Wert mit zunehmendem N-Gehalt nach den niedrigen Werten verschoben. Übersteigt der Quotient den Wert 5,5, so deutet dies auf die Anwesenheit nicht-säurefällbarer Huminstoffe. — Papierelektrophoretische Trennungen ergaben mehrere Fraktionen für Grau- und Braunhuminsäuren, so daß die Werte der absorptionsspektographischen Bestimmung mehrere Stoffe oder Stoffgruppen erfassen. Dennoch dürfte die einfache absorptionsspektographische Charakterisierung der Huminsäuren ein Fortschritt auf dem Gebiet der colorimetrischen Humusbestimmung sein, da sie gestattet, Fragen der Bodenklassifikation und Bodengenetik serienmäßig zu untersuchen.

W. GRÜTZ

Polarographie von huminsäurenähnlichen Oxydationsprodukten bituminöser Kohle. Nach Versuchen von A. F. CODY, S. R. MILLIKEN und C. R. KINNEY¹ sind Huminsäuren, die durch Oxydation bituminöser Kohle durch Salpetersäure gewonnen werden, polarographisch reduzierbar. Wird eine Probe in 0,1 n Natronlauge gelöst, dann mit Pufferlösung versetzt, mit Stickstoff von Sauerstoff befreit (15 min) und schließlich polarographiert, so werden z. B. in 0,1 m Boratpufferlösung (pH 9,1) zwei Stufen beobachtet, deren Halbstufenpotentiale bei $-0,6$ bzw. $-1,6$ V liegen und deren Höhen reziprok von der Tropfzeit abhängen. Werden die Lösungen zuvor mit DEVARDascher Legierung reduziert, so sinkt der Diffusionsstrom deutlich ab. Zugabe von KCl als Leitsalz (bis zu 0,5 m) führt zu ausgeprägteren (drei) Stufen, die im übrigen effektiv für die Huminsäuren charakteristisch sind, wie an Versuchen mit TiCl-Zusatz festgestellt wird, und die nicht etwa auf Adsorptionseffekten beruhen. Wird der Lösung Alkohol (40–50%) zugesetzt, so findet infolge pH-Anstieges eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale zu negativeren Werten statt, gleichzeitig aber auch (bei niederen pH-Werten) eine Aufspaltung der ersten Stufe in zwei. Der Diffusionsstrom erreicht bei 30–40% Alkohol ein Maximum. Die Stufenhöhen sind der Konzentration nicht direkt proportional. Assoziationseffekte sollen hierfür wie auch für die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale verantwortlich sein. Da die erste Stufe bei durch Oxydation mit Luft gewonnenen Huminsäuren nicht auftritt, wird sie der Reduktion einer Nitrogruppe zugeschrieben. Aus ihrem Diffusionsstrom wird das Molekulargewicht der Huminsäure zu < 1000 geschätzt.

K. CRUSE

Schädlingsbekämpfungsmittel. Zur polarographischen Analyse von Phenylquecksilberacetat verwenden T. KAJIMURA und SH. YAMAMOTO² SÖRENSEN-Pufferlösung (pH 10) mit einem Zusatz von 0,05 m Kaliumnitrat und 0,01% Gelatine. Nach Entfernen des Sauerstoffs mit Stickstoff oder Wasserstoff ist das Polarogramm durch zwei Stufen gekennzeichnet, deren Halbstufenpotentiale bei $-0,19$ und $-1,14$ V (gegen die gesätt. Kalomelektrode) liegen und deren Höhen y in Millimeter im Konzentrationsbereich $x = 2 - 10 \cdot 10^{-4}$ m den Gleichungen $y_1 = 6,38 x - 0,63$ und $y_2 = 7,14 x - 0,73$ folgen.

K. CRUSE

¹ Analyt. Chemistry **27**, 362–366 (1955). State Univ., State College, Pa. (USA).

² Jap. Analyst **4**, 152–156 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yasugawa Lab. of Sankyo Co.

Die Bestimmung von Äthylen-bis-dithiocarbaminaten in Fungiciden in Gegenwart von Kupfersalzen ist nach der von D. G. CLARKE, H. BAUM, E. L. STANLEY und W. F. HESTER¹ empfohlenen Methode nicht durchführbar, weil ein Teil des zur Messung dienenden Schwefelkohlenstoffs an Kupfer gebunden wird und sich dadurch der Bestimmung entzieht. Der Fehler kann, wie P. FONTANA und R. MARTELLI² feststellen, ausgeschaltet werden, wenn man das Kupfer in Kupfereisen(II)-cyanid überführt und dadurch der Reaktion mit CS₂ entzieht. — *Ausführung.* Man benutzt die von CLARKE und Mitarb. beschriebene Zersetzungsapparatur und kann in zwei Modifikationen arbeiten: (a) Eine Einwaage von 0,2–0,3 g der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure bringt man mit 3–4 g Hexacyanoeisen(II)-säure in den Reaktionskolben. Der erste Absorber enthält 25 ml 15%ige Bleiacetalösung, der zweite 25 ml 2 n methanolische Kalilauge. Man leitet Luft (150 ml/min) durch die Apparatur, füllt 50 ml kochendes Wasser in den Zersetzungskolben und setzt das Erwärmen unter Durchsaugen der Luft 30 min lang fort. Dann neutralisiert man den Inhalt des zweiten Absorbers mit 30%iger Essigsäure, versetzt noch mit einem Überschuß von 20 ml dieser Säure und titriert mit 0,1 n Jodlösung, von der 1 ml 0,013784 g Zinkäthylen-bis-dithiocarbaminat bzw. 0,010615 g Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure entspricht. (b) Zur zweiten Ausführungsform benötigt man ebenfalls 0,2–0,3 g Einwaage, die man im Reaktionskolben mit 1 g Kaliumcyanoferrat(II) versetzt. Die Absorber sind wie vor gefüllt und die Geschwindigkeit der Luft beträgt auch 150 ml/min. Man zersetzt das Gemisch mit 50 ml kochender 2 n Schwefelsäure. Nach 30 min wird wie beim ersten Verfahren titriert. Die erhaltenen Werte sind sehr befriedigend. H. FREYTAG

Parathion läßt sich nach A. I. BIGGS³ in Mengen von 0,1 mg in 10 ml UV-spektrophotometrisch bestimmen. Die Sicherheit erhöht sich, wenn die Messung zunächst bei 276 m μ und nach Hydrolyse zu p-Nitrophenol nochmals bei 408 m μ vorgenommen wird. Ein solches Vorgehen empfiehlt sich besonders dann, wenn Verunreinigungen mit einer störenden Untergrund-Absorption bei 276 m μ vorliegen. Enthält das Parathion bereits p-Nitrophenol, so ist auch vor der Hydrolyse eine Messung bei 408 m μ erforderlich. Die für die Korrektur notwendige Extinktion des p-Nitrophenols bei 276 m μ errechnet sich mit Hilfe des Wertes *E* bei 276 = 1700. — *Analyse von Eingeweiden.* Man extrahiert das Material mit insgesamt etwa 200 ml n-Hexan. Die Extinktion bei 268 m μ wird an einer auf passendes Volumen gebrachten Lösung bestimmt. Danach versetzt man 50 ml des Hexanextraktes mit 10 ml 0,2 n Kalilauge, dampft das Hexan bei 50° C unter vermindertem Druck etwa 15 min lang ab, löst den Rückstand in absolutem Alkohol, füllt auf 200 ml auf und mißt für die Bestimmung des p-Nitrophenols die Extinktion bei 408 m μ . Rund 90% des Parathions wurden bei dieser Arbeitsweise wiedergefunden. Die Absorptionskurven von Parathion und p-Nitrophenol sind im Original abgebildet. W. FISCHER

Zur polarographischen Prüfung der Reinheit von technisch hergestelltem Malathion [S-(1,2-Dicarbäthoxyäthyl)-O,O-dimethyldithiophosphat] hat W. H. JURA⁴ die Beobachtung ausgenutzt, daß nicht umgesetztes Diäthylfumarat in saurer alkoholischer Lösung polarographisch aktiv, Malathion hingegen inaktiv ist. Werden anschließend der als hauptsächliche Verunreinigung enthaltene Fumarsäureester und Malathion mit Alkali verseift, so kann durch Polarographie der Fumarsäure in

¹ Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951); vgl. diese Z. **136**, 460 (1952).

² Ann. Chimica **44**, 978–981 (1954). Univ. Cattol. Piacenza (Italien).

³ Analyst (London) **80**, 279–283 (1955). Dptm. of Chem. Singapore u. Univ. of Malaya.

⁴ Analyt. Chemistry **27**, 525–528 (1955). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.

saurer Lösung auch der Malathiongehalt ermittelt werden. — *Vorschrift.* 0,2 bis 0,25 g werden mit 95%igem Alkohol zu 100 ml gelöst, 15 ml dieser Lösung mit 5 ml 3 n Salzsäure und Wasser zu 50 ml aufgefüllt und nach Durchleiten von Stickstoff bei $-0,1$ V beginnend (gegen die gesätt. Kalomelektrode) polarographiert. Durch Vergleich mit Eichaufnahmen wird der Gehalt an freiem Ester bestimmt. Weitere 0,3 g der Probe werden mit 95%igem Alkohol zu 250 ml gelöst, 25 ml dieser Lösung nach Zugabe von 25 ml 0,1 n Natronlauge 3 min sich selbst überlassen. Die dann verseifte Probe wird mit 10 ml 3 n Salzsäure versetzt und mit Wasser zu 100 ml ergänzt. Nach Befreien von Sauerstoff wird polarographiert und mit Eichpolarogrammen verglichen. In beiden Fällen wird der Vergleich mit Blindproben angeraten. — Malathion bewirkt als capillaraktive Substanz deutliche Verschiebungen der Halbstufenpotentiale von Malein- und Fumarsäure, von ihren Estern, von Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd zu negativeren Werten (bis zu 0,3 V). Ähnlich wirkt auch ein erhöhter Alkoholgehalt der Lösung, so daß z. B. bei Arbeiten in 40–50%iger alkoholischer Lösung der Säuren oder ihrer Ester in 0,1 n Salzsäure beide Isomeren bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ m nebeneinander bestimmt werden können.

K. CRUSE

Gegen Algen, Pilze und Flechten wirksame Mittel werden nach S. E. A. McCALLAN und R. H. WILCOXON¹ in der von R. CIFERRI und E. BALDACCI² entwickelten Weise untersucht, indem man sie in geeigneter Form gleichmäßig auf Glas aufbringt und den entstandenen Film mit einem Tropfen der Sporensuspension von bekanntem Gehalt benetzt. Wesentlich für die Richtigkeit dieser Untersuchung sind natürlich sowohl die Gleichmäßigkeit, als auch die Reproduzierbarkeit der Filmherstellung. P. FONTANA und L. PASTORELLI³ bestimmten die Menge des auf der Glasoberfläche deponierten Kupfer- oder Zinkäthylens-bis-dithiocarbamins zur Beurteilung der Filmbildung. Hierzu wurden nach Einwirkung der Mittel die Glasoberflächen mit Filterpapier von Resten durch Abwischen befreit und die behandelten Gläser mit 5 ml 1:1 verdünnter Salpetersäure in kleinen Anteilen abgespült. Die Waschlösung, die alles Kupfer enthält, neutralisiert man gegen Lackmus mit Ammoniak und ermittelt das Kupfer nach der colorimetrischen Methode von D. E. H. FREAR⁴. Das auf Glas deponierte Zinkäthylens-bis-dithiocarbaminat hingegen spült man mit Wasser ab und bestimmt das Zinksalz in der Suspension nach dem colorimetrischen Verfahren von D. G. CLARKE, H. BAUM, E. L. STANLEY u. W. F. HESTER⁵.

H. FREYTAG

Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Pflanzen- und biologischem Material wurde von A. STRASHEIM und J. P. NELL⁶ neu untersucht. Gleichzeitig können Natrium und Kalium bestimmt werden. Lithium wird als innerer Standard benutzt. Als Gerät wurde ein Flammenphotometer mit Elektronenvervielfacher verwandt. Die Spektrallinien von K und Li werden durch Filter, die von Ca und Na durch ein Spektrometer isoliert. Erniedrigung der Calciumstrahlung bei 4227 Å durch H_2SO_4 , HNO_3 und HCl werden auf die Dampfdruckerniedrigung, die diese Stoffe einer wäßrigen Lösung erteilen, zurückgeführt. Zur

¹ New York (Cornell) Univ. Agric. Expt. Sta. Mem. 128, 8 (1930).

² Atti Ist. botan. Pavia 5, I, (2) 106 (1943).

³ Ann. Chimica 44, 982–987 (1954). Univ. Bologna und Univ. Cattol. Piacenza (Italien).

⁴ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 11, 494 (1939).

⁵ Analyt. Chemistry 23, 1842 (1951); vgl. dies. Z. 136, 460 (1952).

⁶ J. South African chem. Inst. N.S., 7, 79–89 (1954). Nation. Physic. Lab., Pretoria (Süd-Afrikan. Union).

Verhinderung dieser Störung wird die Verwendung eines inneren Standards, eine möglichst feine Düse zum Zerstäuben der Flüssigkeit (Verwendung eines LEYTON-Zerstäubers¹) und Benutzung von möglichst verdünnten Lösungen vorgeschlagen. Um Störungen durch Phosphorsäure auszuschalten, die auf andere Effekte zurückzuführen sind (gegebenenfalls Bildung von Ca_3P_2), wird stets ein Überschuß von H_3PO_4 zugesetzt. Barium, Zink und Eisen stören die Bestimmung nicht. Hohe Magnesiumkonzentrationen erhöhen die Intensität des Ca-Spektrums. Anwesendes Natrium und Kalium erzeugen einen negativen Fehler bei der Calciumbestimmung. Weil jedoch das Verhältnis von Na/Ca in Pflanzenmaterial gewöhnlich kleiner als 1/10 ist, kann in diesem Falle der Einfluß von Natrium vernachlässigt werden. Bei einem Verhältnis K/Ca = 1 wird die Calciumbestimmung mit einem Fehler von —1%, bei einem Verhältnis K/Ca = 2 mit einem Fehler von —3% behaftet. Aluminium stört in den Mengen nicht, in denen es in Pflanzen vorkommt (Al/Ca < 0,1). — *Arbeitsweise.* Die Standardlösung enthält 0,1% Ca als CaCl_2 , 0,075% K als KCl und 0,025% Na als NaCl (spektralreine Reagentien). Sie wird in einer Pyrexflasche aufbewahrt. Die Lösung wird direkt vor Gebrauch 10fach verdünnt. Zum Zerstäuben werden 20, 16, 12, 8, 4 und 2 ml der verdünnten Lösung mit 5 ppm. Li und 50 ppm. H_3PO_4 versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Zwecks Veraschung werden zu 2 g trockenem Pflanzenmaterial 10 ml konz. Salpetersäure und 15 ml 70%ige Perchlorsäure gegeben. Die Temperatur wird langsam auf 230° C gesteigert, wobei sich alles Material mit klarer gelber Farbe löst. Das Volumen der Lösung wird mit doppelt dest. Wasser auf 100 ml gebracht. Zur Analyse wird diese Lösung 20-, 10- und 4fach verdünnt und nach Zusatz von innerem Standard und H_3PO_4 wieder auf 100 ml gebracht. Beim Flammenphotometrieren soll der Luftdruck 0,7 atü, der Acetylen-druck 32 cm Wassersäule betragen. Die Genauigkeit der Calciumbestimmung beträgt etwa $\pm 2\%$.

H.-F. KURANDT

Zur chromatographischen Analyse von Zuckerrübenprodukten wird von R. F. SERRO und R. J. BROWN² ein Verfahren mitgeteilt, mit welchem es möglich ist, außer Raffinose auch zwei weitere Kohlenhydrate, nämlich den Myoinosit und das Galactin (α -Galactosid des Myoinosits) zu erfassen. Diese Kohlenhydrate fallen zusammen mit Saccharose bei der Durchführung des STEFFEN-Prozesses aus, so daß in der Sirup-Analyse Fehler verursacht werden. Zur Bestimmung der Raffinose dient die früher angegebene Methode³ mit der Abänderung, daß der Rübensaft nicht entsalzt wird, da dabei unbestimmte Mengen des Myoinosits und dessen α -Galactosids von der Ionenaustauschermischung festgehalten würden. Das Sprühreagens wird mit einem größeren Phosphorsäuregehalt angesetzt (100 ml 1% ige äthanolische α -Naphthol-Lösung + 15 ml sirupöse Phosphorsäure). Die erhaltenen Werte müssen mit einem Faktor korrigiert werden, dessen Größe von der Reinheit der untersuchten Probe abhängt. — *Bestimmung von Galactin und Inosit.* Man bringt Tüpfel der Probelösung auf die Papierstreifen und chromatographiert über Nacht absteigend mit dem Lösungsmittelgemisch Benzylalkohol—tert.-Butylalkohol—Wasser (15:5:1), dem noch 1 ml 90%ige Ameisensäure für je 100 ml Gemisch zugesetzt wird⁴. Auf diese Art werden die organischen Säuren aus der Zone entfernt, die später von Galactin und Inosit eingenommen werden soll. Man trocknet das Chromatogramm zuerst an der Luft, dann 1 Std im Trockenschrank bei 90° C.

¹ LEYTON, L.: *Analyst* **76**, 723 (1951); vgl. diese Z. **137**, 364 (1952/53).

² *Analyt. Chemistry* **26**, 890—892 (1954). The Great Western Sugar Co., Denver, Colo. (USA).

³ BROWN, R. J.: *Analyt. Chemistry* **24**, 384 (1952); vgl. diese Z. **137**, 444 (1952/53).

⁴ STARK, J. B., A. E. GOODBAN und H. S. OWENS: *Analyt. Chemistry* **23**, 413 (1951); vgl. diese Z. **136**, 147 (1952).

Hierauf chromatographiert man über Nacht aufsteigend mit einem Gemisch von 10 Vol wassergesättigtem 2,4,6-Collidin und 1 Vol reinem Collidin¹. Man trocknet wie oben, besprüht zur Entwicklung mit ammoniakalischer Silberlösung (eine Lösung von 5 g AgNO₃ in 50 ml Wasser wird tropfenweise mit Ammoniak bis gerade zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt)¹, trocknet an der Luft und dann 2 min bei 120° C und vergleicht die Intensität der Tüpfel mit der von Testlösungen, die neben 10% Saccharose 10–60 mg-% Galactin oder Inosit enthalten. Wenn kein Galactin erhältlich ist, wird die Fleckintensität des Inosits mit 1,7 multipliziert.

TH. BREYHAN

Zur Identifizierung der in der Zuckerrübe vorkommenden stickstofffreien Säuren verwendet I. VAVRUCH² eine Modifikation des Verfahrens von J. B. STARK, A. E. GOODBAN und H. S. OWENS³. Man läßt den filtrierten Rübensaft mit der Geschwindigkeit von 100 ml in 4 Std durch zwei miteinander verbundene Röhren fließen, von denen die eine 30 g Kationenaustauscher in der H-Form (F-4 extra), die andere 30 g Anionenaustauscher (Duolite A-4) enthält. Dann wäscht man mit Wasser zuckerfrei, füllt die Anionenaustauschersäule mit 1:1 verdünnter Ammoniaklösung, läßt 16 Std stehen und dann ablaufen. Die Elution wird durch 12stündiges Stehen mit frischer Ammoniaklösung wiederholt. Man wäscht hierauf mit 100 ml Ammoniaklösung und dann mit 25 ml Wasser nach, entfärbt die vereinigten Lösungen, wenn nötig, mit Aktivkohle, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ml Wasser und verwendet die Lösung nach dem Filtrieren zur *papierchromatographischen Trennung*. Diese wird auf dem Papier Whatman Nr.1 oder Sch. & Sch. Nr. 602 h ausgeführt, das man zunächst 36 Std lang mit 10 bis 20% iger Äthanollösung behandelt und dann trocknet. Als Lösungsmittel für die flüchtigen niederen Fettsäuren empfiehlt Verf. die von E. P. KENNEDY und H. A. BARKER⁴ angegebenen Gemische, für die anderen Fettsäuren die Gemische von STARK u. Mitarb.³, von denen sich das von der Zusammensetzung Phenol—Wasser—90% ige Ameisensäure (18 g : 6 ml : 0,25 ml) am besten bewährt hat. Die Sättigung der Atmosphäre mit dem Lösungsmitteldampf ist nur bei den niederen Fettsäuren notwendig. Die Sichtbarmachung der Tüpfel erfolgt wie bei den genannten Autoren^{3,4} oder auch nach F. W. DENISON jr. und E. F. PHARES⁵. Die Chromatographie kann auf- oder absteigend durchgeführt werden mit 2–3 Tröpfchen Lösung von 5–10 µl. Nach Beendigung der Chromatographie trocknet man die Streifen an der Luft, im Falle der höheren Fettsäuren im Luftstrom bei 90–100° C 20–45 min lang. Die Identifizierung der Säuren durch die Rf-Werte ist unsicher, deshalb läßt man Vergleichslösungen mitlaufen.

H. FREYTAG

Zum Nachweis der Purine, Pyrimidine, Harnsäure, von Betain und der Derivate in der Zuckerrübe und deren Samen gibt I. VAVRUCH⁶ in Fortsetzung früherer Untersuchungen⁷ papierchromatographische Verfahren an. Zur *Prüfung der Samen* zerdrückt man 1,25 g mit 5 ml konz. Salzsäure, erwärmt nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur 3 Std auf dem Wasserbad unter Ersatz der verdampften

¹ BROWN, R. J., and R. F. SERRO: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1040 (1953).

² Chem. Listy **48**, 442–445 (1954) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 817–821 [Russisch]. Hochsch. f. Chemie Prag.

³ Analyt. Chemistry **23**, 413 (1951); vgl. diese Z. **136**, 147 (1952).

⁴ Analyt. Chemistry **23**, 1033 (1951); vgl. diese Z. **136**, 147 (1952).

⁵ Analyt. Chemistry **24**, 1628 (1952); vgl. diese Z. **140**, 202 (1953).

⁶ Chem. Listy **48**, 446–449 (1954) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 822–826 (1954) [Russisch]. Hochsch. f. Chem. Prag.

⁷ VAVRUCH, I.: vgl. das vorstehende Referat.

Säure, filtriert durch eine Glasfritte G 2, verdünnt das klare Filtrat mit Wasser und verrührt mit 10 g Anionenaustauscher (Duolite A-4) 2 Std lang bei Raumtemperatur. Nach dem Filtrieren durch eine Glasfritte G 1 verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit der geringstmöglichen Menge Trichloressigsäurelösung auf, filtriert wieder und verwendet das Filtrat zur Chromatographie. Zur Untersuchung der Zuckerrüben kann der filtrierte Preßsaft unmittelbar oder nach Durchführung bekannter Anreicherungsverfahren (Phosphorwolframsäure) und Entfernung der Reagensüberschüsse dienen. Die metalfreien Filtrate werden zur Trockne gebracht und wie oben weiterbehandelt. Die *Papierchromatographie* wird absteigend am besten auf Whatman-Papier Nr. 1 mit 1—4 nacheinander aufgebrachten Tropfen (5—10 μ l) der Lösungen durchgeführt. Für *Adenin*, *Guanin*, *Hypoxanthin*, *Vernin*, *Xanthin*, *Methylxanthin* und die *Pyrimidine* bewährt sich von den untersuchten Verfahren¹ am besten die Arbeitsweise mit wassergesättigtem n-Butanol als Lösungsmittel in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre². Zur Sichtbarmachung der Flecken geht man im wesentlichen nach E. VISCHER und E. CHARGAFF³ vor: Man trocknet das Chromatogramm 45 min lang bei höchstens 60° C und besprüht dann mit einer 0,25 m $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in 0,5 n Salpetersäure. Nach 5 min legt man den Streifen in 0,5 n Salpetersäure ein, läßt aber sofort Wasser zulaufen, so daß die Säure zunehmend verdünnt wird. Nach 4—8 min, bei *Harnsäure* und Derivaten nach 12 min (die besten Zeiten sind in Vorversuchen zu ermitteln), badet man in 1% iger Natriumsulfidlösung, bis die Flecken von Quecksilber(II)-sulfid schwarz geworden sind, wäscht und trocknet. Die Versuche müssen öfter wiederholt werden, um zu brauchbaren Resultaten zu gelangen. Die Flecken von *Harnsäure* und *Allantoin* sind scharf begrenzt und gut getrennt. *Guanidin* gibt einen undeutlichen Fleck; es wird besser nachgewiesen durch Besprühen mit wäßriger gesättigter Pikrinsäurelösung, Trocknen bei 60° C, Besprühen mit 40% iger wäßriger Natronlauge, Trocknen bei 90° C und Beobachten im filtrierten UV-Licht. Der Fleck erscheint weiß bis schwach bläulich⁴. — Für *Betain*, *Cholin*, *Neurin* und Derivate verwendet man die bekannten Lösungsmittelgemische n-Butanol—Äthanol (oder Eisessig)—Wasser (4 : 1 : 5) und weist nach dem Trocknen mit Joddampf nach (braun, später gelb)⁵.

H. FREYTAG

Über die Identifizierung und Bestimmung der im Zuckerrohr enthaltenen, stickstofffreien organischen Säuren durch Verteilungschromatographie berichten E. J. ROBERTS und L. F. MARTIN⁶. Durch Verbesserung der Arbeitsweise von C. S. MARVEL und R. D. RANDS jr.⁷ gelang es den Verff., 9 verschiedene Säuren, darunter *Mesacon*-, *Fumar*- und *Bernsteinsäure*, die bisher nicht sicher nachgewiesen wurden, in reinem Zustande zu isolieren und durch ihre physikalischen Konstanten und die Elementaranalyse zu identifizieren. Außer den genannten Säuren handelt es sich um *Aconitsäure* (Hauptbestandteil), *Syring*-, *Glykol*-, *Äpfel*-, *Citronen*- und *Oxalsäure*. Bei der quantitativen Analyse werden die Säuren zu 95—102% der vorhandenen Menge wiedergefunden. In 3 g-Proben können *Fumar*- und *Syring*saure, die in den kleinsten Mengen vorliegen, nicht quantitativ

¹ R. MARKHAM and J. D. SMITH, *Nature* **163**, 250 (1949); C. E. CARTER: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1466 (1950); vgl. diese Z. **135**, 281 (1952); **139**, 210 (1953).

² REGUERA, R. M., and I. ASIMOV: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5781 (1951).

³ *J. biol. Chemistry* **176**, 703 (1948).

⁴ EPSTEIN, J. A., und M. P. FOMINA: *Biochimija* **15**, 321 (1950) [Russisch].

⁵ BRANTE, G.: *Nature* **163**, 651 (1949); vgl. diese Z. **135**, 62 (1952).

⁶ *Analyt. Chemistry* **26**, 815—818 (1954). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

⁷ *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2642 (1950).

bestimmt werden. — *Ausführung.* Für die quantitativen Analysen dienen Säulen 185×18 mm, die 20 g Silicagel (100 mesh) enthalten. Zur Isolierung und Reindarstellung der Säuren werden größere Säulen von 200 g Silicagel ($185 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$) verwendet. — Vorbereitung des Materials: Zwei 1 l-Proben von frischem Saft werden der Gefriertrocknung unterworfen und die Trockenrückstände (250–300 g) endgültig über Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet. Je 3 g werden zur quantitativen chromatographischen Analyse benutzt. Die größere, zur Isolierung und Identifizierung erforderliche Säuremenge wird aus Saft gewonnen, der dem üblichen Fabrikationsbedingungen unterworfen worden war. Der abgekühlte Saft wird über einen Permutit-Anionenaustauscher filtriert, um die Säuren zu sammeln (aus 30 Gallonen geklärten Saftes werden 8 l gewonnen). Der konzentrierte Säureauszug wird mit Natronlauge auf p_H 7,2 eingestellt und im Vakuum auf 800 ml eingeeengt. Durch Ansäuern auf p_H 1,5 fallen einige anorganische Salze aus, die durch Filtration entfernt werden. — Quantitative Bestimmung der organischen Säuren: 3 g des Materials werden entsprechend der Arbeitsweise von W. A. BULEN, J. E. VARNER und R. C. BURREL¹ in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit 5–6 g Silicagel zu einem trockenen Pulver vermischt und quantitativ auf die Säulen aufgebracht. Entwickelt wird mit 100 ml-Mengen Chloroform-Butanolmischungen, in denen der prozentuale Anteil an n-Butanol von 5 zu 5% (von 0–50% Gehalt) ansteigt. Das Eluat wird in Portionen von je 10 ml gesammelt und mit 0,01 n Natronlauge unter Verwendung von Phenolot als Indicator titriert. Die Gehalte an den einzelnen Säuren können aus den Titrationskurven (Milliliter 0,01 n Lauge gegen Milliliter Eluat) entnommen und unter Berücksichtigung der Molekulargewichte in Prozenten berechnet werden.

TH. BREYHAN

Zur Bestimmung von Arginin in Kartoffelknollen verwendet I. Korpácz² das von I. P. ZALTA und J. Khouvine³ modifizierte Verfahren mit einer kleinen Abänderung. Zum Abschätzen des Arginingehaltes wird auf einer etwa 1 cm dicken Kartoffelschnitte, in eine 0,5 cm tiefe Mulde 0,1 ml 0,25%iger alkoholischer α -Naphthollösung, nach 2 min 0,75 ml Urethanlösung und 0,75 ml Natriumhypobromitlösung (0,9 ml Brom in 100 ml 10%iger Natronlauge) gegeben. Die Arginin anzeigende rote Farbe entwickelt sich rasch, ist nach 10 min vollständig und bleibt eine Stunde ungeschwächt bestehen. Zum Vergleich wird gleichzeitig in einem Porzellanschälchen die Reaktion mit 0,1%iger Argininlösung angesetzt. Die quantitative Bestimmung des freien und in Peptidbindung anwesenden Arginins wird im Kartoffelsaft ausgeführt. Durch Reiben von 10 g Kartoffelknolle bereiteter feiner Brei wird mit Quarzsand verrieben und zentrifugiert. In einem Anteil des reinen Saftes wird nach Ausfällen der Eiweißstoffe das freie und nach der salzsauren Hydrolyse der gefällten Proteine das in Peptidbindung vorhandene Arginin im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 50 bestimmt (Genauigkeit $\pm 3\%$). Die Farbintensität wächst mit der Konzentration von 10–200 μg linear. Anderen Verff. gegenüber wurde festgestellt, daß neben der angegebenen Menge Arginin 1100 μg Hystidin, 700 μg Thyrosin, 400 μg Tryptophan, 900 μg Kreatin und Kreatinin nicht stören, ebenso Ammoniumsalze mit bis 2 mg Ammoniakstickstoff nicht. Ammoniumsalze können auch aus der alkalischen Lösung entfernt werden, ohne die Reaktion zu stören.

J. PLANK

¹ Analyt. Chemistry **24**, 187 (1952); vgl. diese Z. **137**, 450 (1952/53).

² Agrokém. és talajtan **4**, 81–85 (1955) [Ungarisch]. (Mit engl. u. dtsh. Zus.fass.)
Vergl. wissensch. Inst., Budapest.

³ Bull. Soc. Chim. biol. **35**, 697 (1953).

Den Tanningehalt von *Spyrogyra arcta* bestimmt T. NAKABAYASHI¹ durch Extraktion einer frisch präparierten Probe mit 70% igem Aceton im Soxhlet. Nach Abdestillieren des Acetons im siedenden Wasserbad wird der Rückstand mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und das Tannin nach der Methode der kolloidalen Titration ermittelt. Hierfür werden 5 ml 0,005 n N-Methylpolyglycolglucosamin und 5 ml n Ammoniak mit 10 ml der Analysenlösung gemischt und mit 0,0025 n Kalium-polyvinylalkoholsulfonat titriert. Aus einer Tabelle und einem Diagramm ist zu entnehmen, daß der Tanningehalt zwischen 3,5 und 5% der Frischsubstanz beträgt.

K. SÖLLNER

Für die Bestimmung von Chlorogensäure(I) und Kaffeesäure(II) in Tabak eignet sich das Verfahren von K. H. SLOTTA und K. NEISSER², wie F. B. WILKINSON, M. PHILLIPS und A. M. BACOT³ berichten. Es beruht auf der Tatsache, daß die o-Dioxybenzolderivate I und II mit alkalischer Hypojoditlösung quantitativ oxydiert werden können. Zur vollständigen Oxydation werden für jedes Mol I oder II 10 Grammatome Jod benötigt. — *Arbeitsweise.* Die Tabakprobe wird zunächst mit heißem Wasser extrahiert, worauf die Säuren mit neutralem Bleiacetat gefällt und dann wieder mit Schwefelwasserstoff freigemacht werden. In einem aliquoten Teil der Lösung wird die Summe von I und II mit Hilfe der obigen Reaktion bestimmt. Ein zweiter Teil der Lösung wird dann zur Entfernung von II mit Äther extrahiert, worauf I nach derselben Methode bestimmt wird. II ergibt sich aus der Differenz. — Isochlorogensäure, die auch in Tabak vorkommt, wird bei diesem Verfahren ebenfalls als I bestimmt. Rutin stört die Bestimmung nicht. — Verff. fanden in 21 Proben von entstielttem Tabak (U.S. Type 12) zwischen 2,31 und 7,74% I und zwischen 0,20 und 1,02% II.

H. SPERLICH

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Nicotin in Zigarettendrauch wird von H. FILK, E. STÜRMER und A. LOESER⁴ beschrieben. Der normale Rauchvorgang wird dabei mit Hilfe einer automatisch arbeitenden Apparatur (Abb. im Orig.) nachgeahmt. Eine Kolbenpumpe saugt einmal je Minute innerhalb 2,5 sec 40 ml Rauch aus der brennenden Zigarette an, der auch ein Filter vorgeschaltet werden kann. Die rückläufige Kolbenbewegung befördert den Rauch in einen evakuierten Glaskolben, der einige Milliliter 0,1 n Salzsäure enthält. Nach Abschluß des Rauchvorganges wird der Kolben 2 Std gründlich geschüttelt. Dann wird die nicotinhaltige Lösung nach L. A. GREENBERG, D. LESTER und H. W. HAGGARD⁵ zunächst durch Ausschütteln mit Dichloräthylen von Verbrennungsprodukten befreit, wonach das Nicotin durch alkalische Ausschüttelung mit Dichloräthylen isoliert wird. Nachdem die gereinigte Nicotininlösung 2 Std bei 24° C im Thermostaten gehalten ist, wird die Extinktion im Bereich des Absorptionsmaximums (259—260 m μ) und der angrenzenden Minima (250 und 270 m μ) gemessen⁵. Das arithmetische Mittel der Extinktionen bei 250 und 270 m μ wird von der Extinktion bei 260 m μ subtrahiert (Ausschaltung der „background adsorption“). Der Nicotiningehalt in mg/l ergibt sich durch Multiplikation der korrigierten Extinktion mit einem empirischem Faktor (die Verff. ermittelten 5,464). Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt $\pm 1,5\%$.

H. SPERLICH

¹ J. agric. chem. Soc. Japan **28**, 958—961 (1954). [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Hiroshima Women's Junior College (Japan).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1616 (1938); vgl. diese Z. **118**, 137 (1939/40).

³ J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 1004—1012 (1954). Dptm. Agricult., Washington D. C. (USA).

⁴ Arzneimittel-Forsch. **4**, 367—368 (1954). Univ. Münster i. W.

⁵ J. Pharmacol. exp. Therapeut. **104**, 162 (1952).

M. STAUB und H. FURRER¹ entwickelten für ihre *Tabakrauchuntersuchungen*² ebenfalls eine vollautomatische, elektronisch gesteuerte Apparatur, die den intermittierenden Abrauchvorgang von Zigaretten völlig selbsttätig durchführt. Der Apparat wird beschrieben. Außerdem wird eine Apparatur zur Ermittlung des Zugvolumens angegeben.

A. KURTENACKER

Über die Bestimmung von Senföl in Futtermitteln und Futterpflanzen berichten K. SCHARRER, J. JUNG und A. PILGENRÖTHER³. Zur *quantitativen Erfassung von p-Oxybenzylsenföl im Samen* empfehlen Verff. folgende *Arbeitsweise*. Man versetzt 25 mg Substanz (die vorher im Soxhlet mit Äther entfettet und anschließend zerkleinert wurde) in einem graduierten 20 ml Zentrifugenglas mit 0,1 ml dest. Wasser und verschließt. Nach 2 Std wird mit Methanol auf 20 ml aufgefüllt, öfters umgeschüttelt und nach abermals 2 Std 5 min lang zentrifugiert (5000 U/min). 15 ml des Zentrifugates werden in einem 25 ml-Meßkölbchen im verdunkelten Raum mit 0,3 ml einer 0,25 n methanolischen Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt, 0,6 ml einer 1%igen methanolischen Eisen(III)-chloridlösung und nach nochmaligem Umschütteln 0,5 ml methanolische Salzsäure zugegeben. Nachdem mit absolutem Methanol zur Marke aufgefüllt wurde, mißt man die Extinktion der Farblösung im Stufenphotometer unter Verwendung einer 1 cm-Küvette und des Filters S 55 gegen Methanol. Zur Berechnung wird folgende Formel angegeben:

$$\text{Sinälbinsenfölgelt in Prozent der Trockensubstanz} = f \cdot E \cdot \frac{1}{10} \text{ g.}$$

(g = Einwaage der fetthaltigen Substanz). Zur Ermittlung des Eichfaktors f gibt man 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 ml einer Kaliumrhodanidlösung (0,05 mg SCN⁻ in 1 ml) in 25 ml-Meßkölbchen und ergänzt mit absolutem Methanol auf 15 ml. Nach Zugabe von methanolischer Natronlauge, methanolischer Eisen(III)-chloridlösung und methanolischer Salzsäure wie oben beschrieben, wird mit absolutem Methanol zur Marke aufgefüllt; die Eichfaktoren werden folgendermaßen berechnet: $f = \text{Rhodanidkonz.} \cdot 2,8445/E$. Als Eichfaktor wird der Durchschnittswert genommen. — Zur *Bestimmung von p-Oxybenzylsenföl in vegetativen Pflanzenteilen* wird die lufttrockene Substanz 10 Std im Soxhlet mit Äther extrahiert. 0,5–2 g des extrahierten Materials werden nach tropfenweisem Zusatz von 1,5–6 ml Wasser bedeckt 2 Std stehengelassen, dann 2,5–10 g wasserfreies Natriumsulfat zugegeben und wiederum 4 Std mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird nach dem Abdampfen mit Methanol aufgenommen, auf 20 ml ergänzt, zentrifugiert und ein aliquoter Teil des Zentrifugates wie oben weiter behandelt. Gerbsäure stört die Bestimmung; sie wird durch Fällung mit Hilfe einer gesättigten methanolischen Bariumhydroxydlösung entfernt. Vergleichende Versuche an verschiedenem Material ergaben eine gute Übereinstimmung. Zur *Bestimmung von p-Oxybenzylsenföl neben Allylsenföl bzw. Crotonylsenföl* empfehlen Verff. die Kombination dieser colorimetrischen Methode mit der Methode nach GADAMER-SCHUPHAN⁴, bei welcher die Gesamtmenge an flüchtigem und nichtflüchtigem Senföl erfaßt wird.

DORIS HEILIGMANN

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 473–476 (1954). Kantonales Lab., Zürich.

² Vgl. M. STAUB und H. FURRER, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 490 (1952); **44**, 371, 472 (1953); vgl. diese Z. **141**, 398 (1954); **146**, 390 (1955).

³ Beih. Arch. Tierernähr. Nr. **5**, 77–94 (1954). Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

⁴ Vgl. Forschungsdienst **4**, 127 (1937) und Methodenbuch B. IV, **57**, Neumann-Verlag 1953.

Zur Bestimmung von Penicillin in Futtergemischen haben S. A. PRICE und K. A. BOUCHER¹ die Plattenmethode von R. G. ESPOSITO und W. L. WILLIAMS², bei der Papierscheibchen mit dem methanolischen Extrakt getränkt und auf ein mit *Staphylococcus aureus* beimpftes Nährmedium aufgelegt werden, kombiniert mit dem *Bacillus subtilis*-Verfahren von K. A. LEES und J. P. R. TOOTILL³, da sie festgestellt haben, daß man mit diesem Organismus schärfere Ränder bekommt. Die Standardlösung wird durch Lösen von 25 mg reinem Natriumbenzylpenicillin in 250 ml sterilem Phosphatpuffer vom $p_H = 7$ bereitet; sie soll, im Kühlschrank aufbewahrt, mindestens einen Monat haltbar sein. Die zu untersuchenden Futtermittel (je 20 g) werden mit reinem Methanol in einem Perkulator extrahiert, wobei keine Penicillinverluste auftreten sollen, was auf das Vorhandensein von Phosphaten zurückgeführt wird. Eine mit Dampf (zur Zerstörung des Penicillins) behandelte Probe wird in der gleichen Weise extrahiert. Nach Vermischen mit der Sporensuspension wird die Agarlösung in quadratische Platten gegossen. Filtrierpapier von 1,3 cm $\varnothing$ wird mit der Standardlösung und den zu untersuchenden Lösungen getränkt, getrocknet und auf den Agar gedrückt. Dann wird 16—18 Std bei 30° C bebrütet. — Über Einzelheiten hinsichtlich der Technik, der Zusammensetzung der Nährlösung und der Auswertung der Ergebnisse siehe Original. L. ACKER

Organische Dünger. J. SARKADI, I. PERCZEL, GY. BELEA, GY. LATORCZAI und B. LECÉNY⁴ überprüften die empfohlenen und teilweise beanstandeten *Schnellmethoden zur Bestimmung von Gesamtstickstoff, Phosphor und Kalium in organischen Düngern* und stellten fest, daß bei der Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd keine Phosphor-, bzw. Kaliumverluste auftreten. Sie empfehlen folgendes *Verfahren*. Vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig wird in 5—15 g der homogenisierten Düngerprobe die organische Substanz mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd zerstört. Aus Anteilen dieser Lösung wird der Gesamtstickstoff als Ammoniak und der Phosphor photometrisch, der Kaliumgehalt mittels Flammenphotometers bestimmt. Zu bemerken ist, daß zur Phosphorbestimmung die Lösung gegen β -Dinitrophenol mit Natronlauge neutralisiert wird und nach Zugabe von Weinsäure — zwecks Maskierung der Kieselsäure — Molybdat, Metol und Natriumacetat die Farbe nach 10 min gemessen wird. Die Standardlösung soll möglichst die gleiche Menge anorganischer Salze enthalten. Bei der Kaliumbestimmung wird die Grundlösung auch neutralisiert, um die benötigte Schwefelsäuremenge (10 g in 50 ml) berechnen und zugeben zu können. Die gleiche H_2SO_4 -Menge wird den Standardlösungen zugefügt. J. PLANK

Für die Bestimmung von Bor in Düngemitteln unterscheiden J. A. NAFTAL und E. W. FAJANS⁵ den Gesamtborgehalt von dem pflanzenverfügbaren Borgehalt. Der Gesamtborgehalt wird weiterhin in drei Fraktionen unterteilt: 1. Der Gehalt an wasserlöslichem Borat. Er wird bestimmt nach der offiziellen Methode des A.O.A.C.⁶. — 2. Der Gehalt an wenig löslichen Boraten. Sie werden aus dem salzsauren Extrakt nach SCOTT⁷ bestimmt. Heißwasserextraktion ist nicht brauch-

¹ Analyst (London) **79**, 150—158 (1954). Vitamins Ltd., Tadarorth, Surrey

² Fed. Proc. **11**, 208 (1952).

³ Communications at the Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, 11. 12. 52.

⁴ Agrochim. és talajtan **4**, 71—79 (1955) [Ungarisch]. Agrochem. Forsch.inst., Budapest.

⁵ J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 537—544 (1954).

⁶ 7. Ausg. 1950, S. 19.

⁷ Standard Methods of Chemical Analysis 5. Ed., S. 164. N. H. FURMAN Ed., D. Van Nostrand Co. Inc., New York 1939.

bar. — 3. Der Gehalt an wasserunlöslichen Boraten. Diese werden nach Aufschluß in der Sodaschmelze und Lösung in 6n HCl nach der A.O.A.C.-Methode bestimmt. — Zur Ermittlung des pflanzenverfügbaren Borgehaltes wird eine 10 g-Probe mit 400 ml Wasser geschüttelt. Aliquote Teile werden in bestimmten Zeitabschnitten entnommen und das gelöste Bor festgestellt. Es ergeben sich für die verschiedenen borhaltigen Stoffe charakteristische Lösungskurven, die einen Anhalt für die Brauchbarkeit als Düngemittel geben. W. GRÜTZ

Zur Bestimmung von Milchsäure in Kulturen von Milchsäurebakterien benutzt A. J. G. BARNETT¹ das Verfahren von C. LONG² mit der einzigen Abänderung, daß 0,1—0,2 ml Kulturflüssigkeit (oder eine Verdünnung 1 : 10) mit 4 ml Wasser in die Destillationsapparatur gespült werden. Bei den Versuchen des Verf. wurden 95,5—103% Milchsäure wiedergefunden. Dagegen ergab die Methode von S. B. BARKER und W. H. SUMMERSON³, die vom Verf.⁴ für die Bestimmung von Milchsäure in Silage und von J. DAVIDSON⁵ für die Milchsäurebestimmung in Milch angewendet wurde, wegen extrem hoher Leerwerte unbefriedigende Ergebnisse. Die Ursache liegt möglicherweise in dem Hefeextrakt, der zu 0,5% in den Kulturflüssigkeiten enthalten ist. H. SPERLICH

o-Oxyphenylessigsäure in Penicillingärlösungen bestimmt S. C. PAN⁶ colorimetrisch als Nitrosoverbindung. Zur Extraktion der Säure aus der vergorenen Lösung eignet sich am besten Amylacetat, weil dieses störende Begleitsubstanzen nur in geringem Maße mitherauslöst. — *Arbeitsweise.* Man säuert 1 ml zellfreie Lösung mit 1 ml n Schwefelsäure an und schüttelt $\frac{1}{2}$ min mit 5 ml Amylacetat durch. Dabei gehen je nach dem Gehalt an o-Oxyphenylessigsäure 84—89% der Gesamtmenge in die organische Schicht über. Das Analysenergebnis ist daher mit dem mittleren Faktor 100/86 zu multiplizieren. Von dem Amylacetatextrakt macht man einen 3—30 μ g o-Oxyphenylessigsäure enthaltenden Teil mit 0,1 ml 0,1n Natriumlaug alkalisch und läßt das Lösungsmittel in einem Luftstrom bei 50—70° C verdunsten. Den Trockenrückstand löst man in 1 ml Wasser, fügt 1 ml 2 n Schwefelsäure und 0,1 ml 4% ige Natriumnitritlösung hinzu, stellt locker verschlossen während 10 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt, versetzt mit 5 ml etwa 5 n Ammoniak und mißt die Absorption bei 420 m μ . Eine Eichkurve mit reiner o-Oxyphenylessigsäure zeigt zwischen 0 und 30 μ g strenge Gültigkeit des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes. Die Farbe ist mindestens einen Tag lang beständig. — Phenylessigsäure und Penicillin G, welche in Penicillinmischen ebenfalls vorkommen, bleiben unter den Analysenbedingungen farblos. Eine Reihe von untersuchten Phenolen ergaben wesentlich schwächere Gelbfärbungen als o-Oxyphenylessigsäure. Der Verf. schätzt den durch Begleitsubstanzen verursachten Fehler der Methode auf höchstens 5%. F. NEUMANN

Zur vergleichenden Bestimmung der Zellmassen von Hefekulturen verwendet O. BALÁZS⁷ statt der mit beträchtlichen Fehlern verbundenen, bekannten Verfahren ein oxydimetrisches Titrationsverfahren. 2—5 ml der in bodensatzfreier

¹ Nature (London) **174**, 649 (1954). Univ. Aberdeen (Schottland).

² Biochemic. J. **40**, 27 (1946).

³ J. biol. Chemistry **138**, 535 (1941).

⁴ BARNETT, A. J. G.: J. Sci. Food Agric. **3**, 199 (1952).

⁵ J. Dairy Res. **16**, 209 (1949).

⁶ Analyt. Chemistry **27**, 65—67 (1955). Squibb Inst. for Med. Res., New Brunswick, N. J. (USA).

⁷ Agrokém. és talajtan **3**, 143—152 (1954) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Agraruniv., Budapest.

Nährlösung gezüchteten Hefesuspension werden zentrifugiert, die reine Nährlösung wird vorsichtig abgehoben und die abgesetzte Hefe zum Auswaschen dreimal mit je 5 ml Wasser verrührt und zentrifugiert. Die nunmehr von Nährlösung freie Hefe wird mit 1 ml 0,001 n Kaliumdichromatlösung und 0,2 ml 20% iger Schwefelsäure verrührt und 15 min bei Raumtemperatur zur Oxydation im Dunkeln stehen gelassen. Nach Zugabe von einem Körnchen Kaliumjodid und Stärkelösung wird mit 0,001 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Obwohl diese Methode nicht die wahre Menge der Zellmasse angibt, ist der Vergleich durch Angabe des Maßlösungsverbrauches vollkommen genügend. Der relative Fehler dieser Methode beträgt ungefähr 1%, der absolute Fehler der Wirkung z. B. beim Studium der mitogenetischen Strahlung ist nicht größer als 0,5–2%. J. PLANK

Den Reingehalt an Pentaerythrit in dessen Handelspräparaten bestimmen K. SPOREK und A. F. WILLIAMS¹ nach chromatographischer Abtrennung der Verunreinigungen durch Umsetzung des Pentaerythrits mit Benzaldehyd zur Dibenzylidenverbindung, welche gewogen wird. Von der Fabrikation her kann das Pentaerythrit verunreinigt sein mit Formaldehyd, Dipentaerythrit und anderen nicht näher bekannten Polyoxyverbindungen. Bei der Reaktion mit Benzaldehyd verursachen der Formaldehyd zu niedrige, die anderen Beimengungen zu hohe Ergebnisse. Während sich der Formaldehyd leicht durch Ausdampfen entfernen läßt, werden die übrigen Verunreinigungen chromatographisch abgetrennt. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,4–0,7 g Substanzeinwaage in 5 ml Wasser, fügt 5 g Celite Nr. 535 hinzu, erhitzt 1 Std auf 100° C, läßt 30 min im evakuierten Exsiccator stehen, vermischt danach mit 10 ml Aceton und gießt den Brei in ein Chromatographierrohr von 28 cm Länge und etwa 2 cm lichter Weite, in welches man kurz vorher bereits eine Aufschlämmung von 5 g Celite in 50 ml Aceton eingefüllt hat. Man spült 3mal mit je 10 ml und 2mal mit je 20 ml Aceton nach, wodurch die Hauptmenge der undefinierten Polyoxyverbindungen eluiert wird. Darauf eluiert man mit 350 ml einer Aceton-Wassermischung (90 : 10) das Pentaerythrit, während das Dipentaerythrit noch adsorbiert bleibt. Den Aceton-Wasserextrakt dampft man auf dem Dampfbad auf 15 ml ein, versetzt ihn in der Siedehitze mit 15 ml einer Mischung von frisch destilliertem Benzaldehyd und absolutem Methanol (1 : 5), fügt 12 ml konz. Salzsäure hinzu, rührt 5 min, verschließt das Reaktionsgefäß (Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen), läßt unter gelegentlichem Schütteln abkühlen, bei normaler Raumtemperatur über Nacht, dann 1 Std in Eis stehen, verdünnt mit 25 ml einer eisgekühlten Waschlösung aus Methanol und Wasser (1 : 1), saugt den Niederschlag von Dibenzylidenpentaerythrit ab, wäscht mit insgesamt 100 ml eiskalter Waschlösung, trocknet bei 100–110° C und wägt. Die Auswaage korrigiert man um + 0,0135 g zum Ausgleich für eine gewisse Löslichkeit des Niederschlags. Desgleichen vermehrt man den durch Multiplikation der korrigierten Auswaage mit 0,436 erhaltenen Pentaerythritwert um 0,010 g, da soviel bei der Chromatographierung im Eluat des wasserfreien Acetons verloren geht. — Pentaerythrit-haltige Lösungen aus dem Fabrikationsbetrieb dampft man auf 15 ml ein und arbeitet weiter wie oben. — Feste Pentaerythritpräparate mit höchstens 2% Dipentaerythrit liefern auch ohne chromatographische Reinigung richtige Ergebnisse.

F. NEUMANN

Zur Bestimmung von Chrom im Leder schließt J. R. ROSSI² mit einem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure auf, gibt Perhydrol hinzu, oxydiert mit Ammoniumperoxydisulfat bei Gegenwart von Ag⁺-Ionen zu Chromat und titriert

¹ Analyst (London) 80, 29–36 (1955). Imp. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayr. (England).

² Chim. analytique 37, 161–162 (1955).

jodometrisch. Die Analyse, bei der die Alkalischmelze vermieden wird, kann in 3 Std durchgeführt werden. — *Ausführung.* Zur Einwaage von 1 g gibt man in einem Kjeldahl-Kolben 15 ml einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Salpeter- und Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Wenn die Flüssigkeit braun geworden ist, läßt man abkühlen und erhitzt mit 5 ml Perhydrol zum Sieden. Wird die Lösung dabei nicht grün, so muß ein zweites Mal H_2O_2 zugegeben werden. Um Cr^{3+} zu oxydieren, fügt man 5 ml einer 2%igen Silbernitratlösung und 10 ml einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (400 g/l) hinzu und erhitzt wieder zum Sieden. Nach $\frac{1}{2}$ Std läßt man abkühlen, fällt Ag^+ mit 10 ml konz. Salzsäure und filtriert nach dem Absitzen. Das Filtrat versetzt man mit 10 ml einer 10%igen KJ-Lösung und titriert mit 0,1n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator.

G. DENK

Zur Bestimmung von Thioglykolsäure neben Sulfiten (in Kaltwellpräparaten) geben F. STRACHE und H. J. MIERAU¹ folgende Arbeitsweise an, nachdem es sich gezeigt hatte, daß das Auskochen von Schwefeldioxyd nach dem Ansäuern zu Thioglykolsäureverlusten führt, und Verff. gefunden hatten, daß in Gegenwart von Äthanol Sulfit aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch einen raschen CO_2 -Strom bei Raumtemperatur quantitativ ausgetrieben wird, ohne daß ein Abfall des Thioglykolsäuregehaltes eintritt. Eine 0,01—0,02 g Thioglykolsäure entsprechende Menge Kaltwellpräparat versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 70 Vol.-%igem Äthanol, fügt 1 ml 25%ige Schwefelsäure zu und läßt 30 min lebhaft Kohlendioxyd durchströmen. Das Einleitungsrohr spült man mit Äthanol ab und titriert mit 0,1n Jodlösung bis zur Gelbfärbung. Titration vor und nach Durchleiten von Kohlendioxyd gestattet Berechnung der Sulfitmenge².

H. FREYTAG

Papierechromatographie von Anthrachinonfarbstoffen. Nach L. C. MITCHELL³ können die drei wasserlöslichen und zwei wasserunlöslichen Anthrachinonfarbstoffe D & C Grün Nr. 5, External D & C Violett Nr. 2, D & C Grün Nr. 6, D & C Violett Nr. 2 und monosulfuriertes D & C Grün Nr. 5 papierechromatographisch gut voneinander getrennt werden, indem man auf Whatman-Papier Nr. 1 mit Sojabohnenöl in Äthyläther (1 + 99) als stationärer Phase und mit Methylcellosolve und Wasser (4 + 1) als mobiler Phase entwickelt.

A. KURTENACKER

Die Rundchromatographie von Terpenen auf mit Adsorbentien belegten Glas-scheiben beschreibt L. H. BRYANT⁴. In Anlehnung an die „Chromato-strip“-Methode von J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER und G. J. KELLER⁵ wird eine Glasscheibe von etwa 14 cm Durchmesser mit Magnesol, einem Magnesiumsilicathydrat, belegt, $\frac{1}{2}$ Std bei 105° C getrocknet und $\frac{1}{2}$ Std im Vakuum über Kaliumhydroxyd gekühlt. Im Mittelpunkt der belegten Fläche bringt man das zu untersuchende ätherische Öl auf und legt die Platte mit der Adsorbenseite nach unten auf eine Petrischale (etwa 12 cm Ø), die einige Milliliter des Lösungsmittels enthält. In der Mitte der Petrischale ragt ein in einem Metallröhrchen steckender Docht so hoch, daß er beim Auflegen der Scheibe deren Mittelpunkt berührt. Das Fortschreiten der Lösungsmittelfront kann auf der blanken Oberseite der Glasplatte beobachtet und mit einem Fettstift markiert werden. Auf gleiche Weise ermittelt man die R_f -Werte. Das Verfahren, bei dem innerhalb 30 min ein Kreis von etwa 6—7 cm Durchmesser entwickelt wird, hat sich bei der Auftrennung von Eucalyptusölen gut bewährt.

K. SÖLLNER

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. 1955, 55. Hygien. Inst., Hamburg.

² Vgl. hierzu H. FREYTAG, diese Z. 138, 259—266 (1953) (d. Ref.).

³ J. Assoc. off. agric. Chemists 36, 943—946 (1953). Food and Drug Administration, Dept. of Health, Education, and Welfare, Washington 25, D. C.

⁴ Nature (London) 175, 556 (1955). Forest. Commiss. of N.S.W., Sydney (Austr.).

⁵ Analyt. Chemistry 23, 420 (1951); vgl. diese Z. 136, 370 (1952).

Reduzierende Verunreinigungen in Gelatine. H. W. WOOD¹ hat versucht, die reduzierenden Beimengungen von in der *Photographie verwendeter Gelatine papier-elektrophoretisch* abzutrennen und zu identifizieren. Nach einer früher beschriebenen Methodik² wird nunmehr nicht in Phthalatlösung, sondern 2 Std mit 5,2 V/cm in einer Pufferlösung elektrolysiert, die auf 2 l 0,2 m Dinatriumhydrogenphosphat 500 ml 0,1 m Citronensäurelösung enthält und die mit Alkali auf pH 7 eingestellt ist. Identifiziert wird entweder durch Besprühen mit 0,01 n Jodlösung oder mit 0,025% iger Phenolindo-2,6-dichlorphenollösung (beide in Alkohol). Obwohl die R_f -Werte um 5–10% schwanken, können Sulfit, Thiosulfat (Wanderweite 9 bis 12 cm in 2 Std), ferner Redukton, Ascorbinsäure und Glutathion nebeneinander bestimmt werden. Cystein unterliegt lediglich einer elektroosmotischen Wanderung. Zersetzungsprodukte von Redukton (durch Alkali) geben sich deutlich zu erkennen, wenn mit 0,5% iger Lösung von Thiobarbitursäure in Eisessig besprüht und anschließend 5 min auf 80° C erhitzt wird. Als wesentliche reduzierende Verunreinigung der Gelatine wird Sulfit festgestellt.

K. CRUSE

Den Wassergehalt von Emulsionen, salben- und pastenförmigen oder zähflüssigen Stoffgemischen bestimmt A. PURR³ schnell und zuverlässig auf physikalisch-chemischem Wege, indem er 100–150 mg Substanz zwischen den Scheiben eines Planwägeglasses nach W. HEIDBRINK⁴ einwägt, durch Verreiben zwischen den Scheiben zu dünnen Schichten ausbreitet, nach dem Abheben und Hochhängen der oberen Scheibe das Planwägeglos in einen Wirtschens Topf über ein Trocknungsmittel (am besten Phosphorpentoxyd) stellt und den Topf bis auf 10–12 mm Hg evakuiert, während dieser in einem Thermostaten von 70° C steht. Gewichtskonstanz ist meist schon nach 2–5 min erreicht. Nach der Trocknung läßt man zum Druckausgleich über konz. Schwefelsäure getrocknete Luft in den Topf einströmen, setzt die obere Planglasscheibe wieder auf die untere auf, läßt im Exsiccator auf Raumtemperatur abkühlen (Dauer etwa 4 min) und wägt. Die Ergebnisse stimmen mit denen bekannter Konventionsmethoden überein, sofern bei diesen keine Substanzzersetzung erfolgt.

F. NEUMANN

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden

Über die Bedeutung der Papierchromatographie für die Pharmakologie hat F. TURBA⁵ zusammenfassend berichtet. Historische Entwicklung, Methodik und wichtigste Kriterien, insbesondere die richtige Auswahl des Lösungsmittels, die Erkennung der Substanzen im fertigen Chromatogramm, eine Fülle von Anwendungsbeispielen (Charakterisierung von Ausgangsstoffen bei der Herstellung von Pharmaka, Prüfung ihrer Reinheit und Kontrolle der Reinigung, Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus) und die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Papierchromatographie werden eingehend erörtert.

K. CRUSE

Über die Bromometrie arzneilich wichtiger Verbindungen berichten H. P. KAUFMANN und W. ARENDS⁶. Verff. empfehlen die bromometrische Methode

¹ Nature (London) **175**, 1084–1085 (1955). Res. Lab., Ilford Ltd., London.

² WOOD, H. W.: J. Phot. Sci. **2**, 154 (1954).

³ Fette u. Seifen **56**, 1006–1010 (1954). Inst. Lebensmitteltechnol. Verpack., München.

⁴ Fette u. Seifen **53**, 291 (1951).

⁵ NAUNYN-SCHMIEDEBERGS Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **225**, 64–79 (1955). Univ. Mainz.

⁶ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 590–601 (1954). Univ. Münster/W.

der Jodzahlbestimmung nach H. P. KAUFMANN¹ zur Anwendung auf ätherische Öle und zur Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln. — *Arbeitsweise. Reagens:* 5,2 ml Brom werden zu 1 l einer gesättigten Lösung von Natriumbromid (bei 130° C getrocknet) in absolutem Methanol gegeben. *Titration.* Etwa 0,1 g Substanz (genau gewogen) werden im Jodzahlkolben mit 20 ml Bromlösung die erforderliche Zeit (siehe unten) im Dunkeln stengelassen. Dann gibt man 10 ml 10% ige Kaliumjodidlösung hinzu, titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung auf schwache Gelbfärbung, versetzt mit 100 ml Wasser und 1 ml Stärkelösung und titriert zu Ende. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. — Zur Anwendung dieses Verfahrens auf Arzneistoffe machen die Verf. folgende Angaben: 1. *Ätherische Öle.* Die Einwirkungszeit liegt meist bei 6 Std; bei Carvon und Citronellal genügen bereits 2 Std, bei Citral und Geranylacetat sind 12 Std erforderlich. Eugenol ist mit Essigsäureanhydrid in Anlehnung an die Angaben von K. W. ROSENMUND und H. H. GRANDJEAN² vorzubehandeln. Man gibt zu dem Eugenol 3 ml einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin (1 : 1), läßt 1 Std unter öfterem Umschütteln stehen, gibt dann 0,5 g Borsäure und 15 min später 20 ml 0,1 n Bromlösung hinzu. Nach 6 Std titriert man in üblicher Weise. 2. *Sulfonamide.* Man löst die Einwaage gegebenenfalls heiß in 20—25 ml Methanol. Die Einwirkungszeit beträgt bei Prontalbin und Globu id 5—10 min, bei Sulfapyridin und Sulfathiazol 30 min und bei Albucid 80—90 min. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 6,232 mg Sulfapyridin, 4,255 mg Sulfathiazol, 4,305 mg Prontalbin, 7,109 mg Globucid und 5,355 mg Albucid. 3. *Purinderivate.* Coffein wird in 100 ml, Theophyllin in 15 ml Wasser heiß gelöst. Die Einwirkungszeit beträgt bei Coffein 3—4 Std, bei Theophyllin 80 bis 90 min. Nach dem Zusatz der KJ-Lösung ist kein Wasserzusatz mehr nötig. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 4,855 mg Coffein und 9,008 mg Theophyllin. 4. *Antipyrin.* Man löst in 10 ml absolutem Methanol. Die Einwirkungszeit beträgt 1 min. Wegen des bei der Umsetzung entstehenden Bromwasserstoffs muß die Reaktionslösung vor der Titration durch Zugabe von 1 g Natriumacetat gepuffert werden. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 9,41 mg Antipyrin. Da in wasserfreiem Medium Purinderivate nicht reagieren, eignet sich das Verfahren besonders zur Bestimmung von Antipyrin neben Coffein. 5. *p-Aminobenzoesäureester.* Man löst in 10 ml absolutem Methanol und läßt die Bromlösung 5 min einwirken. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 4,1295 mg Anaesthesin und 6,91925 mg Novocain.

H. SPERLICH

Die Anwendung der Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zur Untersuchung pharmazeutischer Produkte wird von E. G. WOLLISH, C. W. PIFER und M. SCHMALL³ in einer Literaturübersicht behandelt. Aus den dort angeführten eigenen Arbeiten der Verf. ist eine elegante Methode zur Bestimmung der spezifischen Drehung organischer Verbindungen erwähnenswert. Optisch aktive organische Basen haben meist eine größere spezifische Drehung als ihre Salze. Wenn nur wenig Substanz zur Verfügung steht oder die Konzentration des Salzes in Wasser wegen seiner geringen Löslichkeit begrenzt oder wenn der abzulesende Drehungswinkel klein ist, empfiehlt sich folgende *Arbeitsweise.* Man gibt ohne abzuwägen eine Probe des Salzes in einen Scheidetrichter und löst sie in Wasser. Wenn das Salz einer organischen Base vorliegt, alkalisiert man die Lösung und schüttelt

¹ Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. Stuttgart 1950.

² Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **286**, 531 (1953); vgl. diese Z. **144**, 315 (1955).

³ Analyt. Chemistry **26**, 1704—1706 (1954). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley. N. J. (USA).

einmal mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Chloroform aus. In einem aliquoten Teil der Chloroformlösung bestimmt man die Konzentration der Base durch Titration mit Perchlorsäure in Dioxan (Methylrot als Indicator). In einem Teil der verbleibenden Lösung bestimmt man die optische Drehung und berechnet dann die spezifische Drehung. Wenn diese bekannt ist, kann man nach diesem Verfahren die Konzentration einer organischen Base in pharmazeutischen Präparaten bestimmen.

H. SPERLICH

Für die Bestimmung von Kupfer, Blei, Zink und Eisen in pharmazeutisch verwendetem Glas empfehlen A. ANASTASI, E. MECARELLI und L. NOVATIC¹ das polarographische Verfahren, bei welchem nach Entfernung der Kieselsäure zunächst Blei, Zink und Kupfer vom Eisen mit Dithizon getrennt werden. — *Ausführung.* Man schließt etwa 2 g gepulvertes Glas in der Platinschale mit 10 ml Fluorwasserstoffsäure und 5 ml Perchlorsäure auf, dampft auf dem Luftbad ein, wiederholt diese Operation mit der gleichen Perchlorsäuremenge, um die Flußsäure völlig zu verjagen, behandelt den Rückstand ein drittes Mal mit 5 ml Perchlorsäure und bringt zur Trockne. Nach dem Glühen des Rückstandes löst man ihn in der Wärme in 5 ml Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, dampft auf ein kleines Volumen ein, nimmt mit 10–15 ml Wasser auf, erwärmt nochmals und überträgt alles mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter. Nach Zufügung von 10 ml 10%iger Natriumcitratlösung alkalisiert man leicht mit konz. Ammoniak gegen Lackmuspapier, schüttelt zu wiederholten Malen mit je 10 ml 0,01%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff aus, bis die Färbung der letzten Dithizonlösung grün bleibt. Dann wäscht man nochmals mit 10 ml Reagens und vereint die organischen Extrakte in einer Quarzschale. Man verdampft das Lösungsmittel und erhitzt unter Zugabe von Salpetersäure. Zur *Eisenbestimmung* säuert man die oben erhaltene wäßrige Phase mit Salzsäure schwach an, fällt in der Kälte mit wäßriger 5%iger Kupferronlösung, filtriert, wäscht den Niederschlag mit 1%iger Salzsäure und löst ihn dann in warmer konz. Salzsäure. Die Lösung verdampft man zur Trockne und löst das so erhaltene Eisen(III)-chlorid in 50 ml m Kaliumoxalatlösung, die 0,002 g Gelatine enthält. 10 ml hiervon pipettiert man in die polarographische Zelle, leitet 10 min lang Stickstoff durch und polarographiert von null Volt angefangen. Die Eisenstufe entwickelt sich bei etwa $-0,25$ V. Soll nur das Eisen ermittelt werden, dessen Menge etwa 100mal größer als die von Kupfer und Blei ist, so vereinfacht sich das Verfahren. Man schließt 0,2 g Glas wie beschrieben auf, befeuchtet den Rückstand mit 0,5 ml konz. Salzsäure, fügt wenig Wasser zu und löst durch Erwärmen. Die Lösung dampft man zur Trockne auf dem Wasserbad ein, um den Salzsäureüberschuß zu entfernen und nimmt den Rückstand mit 10 ml m Kaliumoxalatlösung auf. Nach Zugabe von 0,1 ml 0,2%iger Gelatinelösung leitet man 10 min Stickstoff durch und polarographiert. Unter diesen Bedingungen ist die Eisenstufe weniger gut definiert bei dem Halbstufenpotential von rund $-0,25$ V. Es ist dies auf die Anwesenheit von Spuren anderer Metalle zurückzuführen. — *Bleibestimmung.* Den Rückstand der Dithizonatlösung löst man im 10 ml-Meßkolben in 1 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser zur Marke. 5 ml davon verdünnt man mit Wasser auf 10 ml, versetzt mit 0,1 ml 0,2%iger Gelatinelösung, leitet 10 min Stickstoff durch die Lösung und polarographiert. Die sehr gut ausgebildete Bleistufe liegt bei $-0,4$ V. — *Zinkbestimmung.* Zu den restlichen 5 ml Lösung fügt man 1,5 ml Ammoniak (24° Bé), so daß sie 0,5 m an Ammoniumchlorid und Ammoniak ist, verdünnt auf 9 ml und gibt 0,1 ml 0,2%ige Gelatinelösung zu. Nach 10 min langem Durchleiten von Stickstoff polarographiert man von $-1,1$ V angefangen. Die Zinkstufe liegt zwischen $-1,3$ und $-1,4$ V. —

¹ Ann. Chimica 45, 88–98 (1955). Fa. Farmitalia, Mailand (Italien).

Kupferbestimmung. Man versetzt die Lösung nach der Zinkbestimmung, ohne sie aus der polarographischen Zelle zu nehmen, mit 1 ml einer molaren Tetranatrium-äthylendiamintetraacetatlösung und beginnt bei $-0,3$ V mit dem Polarographieren. Die Kupferstufe entwickelt sich bei $-0,5$ bis $-0,6$ V.

H. FREYTAG

Zum Nachweis von Spuren Arsen und Antimon in pharmazeutisch verwendetem Titanoxyd empfiehlt CH. MORIN¹ folgende *Arbeitsweise*: Zum *Arsennachweis* erhitzt man 2 g Probe in einem Pyrexrohr (24 cm $\times$ 24 mm) mit 3 g KHSO₄, 7 ml konz. Schwefelsäure (für toxikologische Zwecke) und 1 ml reiner Salpetersäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 20 ml Schwefelsäure (1:5) auf und erhitzt im Wasserbad bis zur fast vollständigen Lösung. Die Lösung wird hierauf in einen mit Gasabsorptionsgefäß versehenen Entwicklungskolben übergeführt. Als Absorptionslösung legt man ein Gemisch von 1 ml 0,1 n Jodlösung und 0,5 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung vor, gibt zur Lösung im Kolben 5 g Zink, stellt in ein Bad mit kaltem Wasser und überläßt das Ganze 6 Std sich selbst. Der Inhalt der Waschflasche wird in eine Glasschale gespült (ein etwaiger weißer oder gelber Niederschlag wird in einigen Tropfen Salzsäure gelöst), neutralisiert, mit einigen Tropfen Sodalösung wieder schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 ml Wasser und 2 ml Reagens nach J. BOUGAULT² (20 g Natriumhyphosphit in 20 ml Wasser gelöst, mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt und von ausgeschiedenen NaCl abfiltriert²) versetzt und 10 min im Wasserbad erhitzt. 5 μ g Arsen sind noch an der Färbung oder Trübung selbst neben der 100fachen Menge Antimon zu erkennen. Zum *Nachweis von Antimon* läßt man die mit Zink entwickelten Gase durch 1 ml einer 4%igen, mit H₂SO₄ angesäuerten KMnO₄-Lösung streichen. Man entfärbt dann die Lösung mit NaNO₂ oder H₂O₂, verdampft zur Trockne, nimmt mit 1–2 ml Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf und leitet in der Kälte Schwefelwasserstoff durch. 30–40 μ g Sb sind an dem orangeroten Niederschlag zu erkennen. Löst man den Niederschlag in Bromwasser und verdampft zur Trockne, so kann im Rückstand Arsen mit dem Reagens nach BOUGAULT wie oben angegeben nachgewiesen werden. Die Erfassungsgrenze beträgt hier etwa 10 μ g As. — *Zum sehr empfindlichen Arsen-nachweis* fängt man die mit Zink entwickelten Gase wie oben in Jodlösung auf, fügt nach dem Eindampfen zur Trockne 1 ml 2 n Salzsäure und 0,1 g Kaliumjodid zum Rückstand, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, gibt 2 ml 5 n Natronlauge und einige Aluminiumstückchen zu und läßt das entwickelte Gas etwa 1 Std auf HgCl₂-Papier einwirken. 2–3 μ g Arsen sind auf diese Art nachzuweisen. Antimon stört nicht.

A. KURTENACKER

Die Bestimmung des Alliins(I) bzw. Allieins(II) in frischem Knoblauch nach H. JÄGER³ beruht darauf, daß I durch ein ebenfalls in frischem Knoblauch vorkommendes Enzym, die Alliinase zu $\frac{1}{2}$ Mol II, 1 Mol Brenztraubensäure und 1 Mol Ammoniak abgebaut wird⁴. Brenztraubensäure wird dann in ammoniakalischer Lösung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung der Allieins werden 2 g frischer Knoblauch (von den trockenen Häuten befreit) mit 3 g gereinigtem Seesand fein zerrieben, mit Wasser in ein 100 ml-Kölbchen gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Man läßt zur enzymatischen Spaltung von II unter gelegentlichem Umschütteln 1 Std bei 30–35° C stehen. Dann versetzt man 2 ml des wäßrigen Extraktes zur Enteiweißung mit 8 ml Trichlorsäurelösung (15 g/100 ml), schüttelt 1 min kräftig und zentrifugiert nach 5 min

¹ Ann. pharmac. franç. **13**, 17–20 (1955). Pharm. Centrale des Hôpitaux, Paris.

² J. Pharmac. Chim. [6] **15**, 527 (1902); vgl. diese Z. **73**, 128 (1928).

³ Arch. pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **288**, 145–148 (1955). Univ. Bonn.

⁴ STOLL, A., und E. SEEBECK: Helv. chim. Acta. **31**, 189 (1948).

oder filtriert durch ein hartes Filter. 2 ml des klaren Filtrats werden mit 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (1⁰/₁₀₀ in 2 n Salzsäure) versetzt. Nach 1 Std schüttelt man nacheinander mit 4, 2 und 1 ml salzsäurehaltigem Essigester aus (mit 2 n Salzsäure gesättigter Essigester wird mit dem gleichen Volumen reinem Essigester versetzt). Die vereinigten Essigesterextrakte werden dann 2 mal mit je 5 ml 2 n Ammoniaklösung ausgeschüttelt. Dann schüttelt man die vereinigten ammoniakalischen Ausschüttelungen zur Reinigung mit 2 ml Essigester aus, verwirft den abgetrennten Essigester und colorimetriert die ammoniakalische Hydrazonlösung nach 40 min im LANGE-Colorimeter mit Blaufilter gegen 2 n Ammoniaklösung (10 ml-Reagensglas). 1 μ g Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon entspricht 37,798 mg ⁰/₁₀₀ Allicin oder 82,540 mg ⁰/₁₀₀ Alliin in der Frischdroge. — Zur Aufstellung der Eichkurven wird eine Lösung von etwa 20 mg reinstem Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon in 100 ml Essigester benutzt. Aliquote Teile dieser Lösung, enthaltend 0–200 μ g des Hydrazons, werden mit salzsaurem Essigester auf 7 ml aufgefüllt. Dann verfährt man weiter wie oben beschrieben unter Auslassung der Reinigung. — Die Fehlerbreite beträgt etwa $\pm 2,0\%$. — Der Gesamtschwefelgehalt der Droge geht dem Gehalt an I parallel. Zur *Schwefelbestimmung* wird die Frischdroge mit konz. Salpetersäure behandelt, um Verluste an flüchtigen Schwefelverbindungen zu vermeiden. Dann schließt man die voroxydierte Droge mit Soda-Salpeter auf und bestimmt den Schwefel gravimetrisch als Bariumsulfat oder titrimetrisch mit Benzidin.

H. SPERLICH

Für die **Gehaltsbestimmung von Calciumpantothenat(I), Calciumgluconat(II), Riboflavin(III), Sorbit(IV) und Cholinpräparaten(V)** haben H. WOJAHN und L. KRAFT¹ einige bekannte Verfahren erprobt. Sie empfehlen folgende Methoden: In I und II wird das Calcium mit Komplexon III bestimmt. Als besonders geeignet erwies sich das Rücktitrationsverfahren nach R. PRIBIL und Mitarb.² Dabei wird die Untersuchungslösung mit einem Überschuß an Komplexon III versetzt, mit einer Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung auf pH 8–10 gebracht und dann der Komplexonüberschuß mit 0,1 m Zinksulfatlösung in Gegenwart von Eriochromschwarz T zurücktitriert. II kann außerdem, ebenso wie III und IV, durch Perjodatitration nach L. MALAPRADE bestimmt werden. Man oxydiert bei Zimmertemperatur in neutraler Lösung mit 0,1 n NaJO₄-Lösung und mißt den Perjodatüberschuß nach der vorgeschriebenen Einwirkungszeit nach der Arsenitmethode zurück. Die Oxydationszeiten betragen bei II 3 Std, bei III 30 min nach 20 min langem Schütteln (wegen der Schwerlöslichkeit) und bei IV 30 min. Bei II konnte der theoretische Verbrauch von 8 Mol NaJO₄ nur dann beobachtet werden, wenn die Rücktitration spätestens 5 min nach dem Perjodatzusatz vorgenommen wird. Bei längerer Einwirkungszeit steigt der Verbrauch an und bleibt nach mindestens 3 Std mit 10 Mol NaJO₄ konstant. III und IV verbrauchen die theoretisch geforderte Zahl von 3 und 5 Mol NaJO₄. — In V wird das Cholin als Reineckat gefällt, nach der Arbeitsweise von H. VOGT³ hydrolysiert und argentometrisch bestimmt.

H. SPERLICH

Barbiturate. J. R. MAHER und R. F. PUCKETT⁴ berichten über 3jährige Erfahrungen mit der Methode von L. R. GOLDBAUM⁵ zur Unterscheidung und Bestim-

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. **19**, 443–444 (1955). Bds.-Gesundh.-Amt, Berlin-Dahlem.

² PRIBIL, R., J. ČÍHALÍK, J. DOLEŽAL, V. SIMON und J. ZÝKA: Pharmazie **8**, 561 (1953); vgl. diese Z. **143**, 213 (1954).

³ Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 1 (1951); vgl. diese Z. **134**, 398 (1951/52).

⁴ J. Lab. clin. Med. **45**, 806–817 (1955). Sixth Army Area Med. Lab., Fort Baker, Calif. (USA).

⁵ J. Pharmacol. exp. Therapeut. **94**, 68 (1948); Analyt. Chemistry **24**, 1604 (1952); vgl. diese Z. **140**, 456 (1953).

mung von Barbituraten. Bei dieser Methode dienen die Differenzen in den Ex-tinktionswerten bei gewissen charakteristischen Wellenlängen in zwei verschiedenen p_H -Bereichen als Grundlagen zur Berechnung der Gehalte an den einzelnen Barbituraten. Die Zahl der untersuchten Barbiturate wurde gegenüber GOLDBAUM² von 6 auf insgesamt 19 erhöht. Von diesen zeigt nur Evipal nicht die für alle anderen Barbiturate charakteristischen Absorptionsverhältnisse bei den Wellenlängen 235, 240 und 252 $m\mu$. Die Versuchsergebnisse von GOLDBAUM werden im allgemeinen bestätigt; es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, zu jeder Analyse einen Blindwert der Reagentien anzusetzen. Außerdem ist es zweckmäßig, außer bei den von GOLDBAUM angegebenen Wellenlängen auch Messungen bei 256, 280 und 290 $m\mu$ durchzuführen und die Ergebnisse zur Berechnung mitzuverwenden. Wenn irgend möglich sollten die Ergebnisse der UV-spektrophotometrischen Messungen durch Schmelzpunktsbestimmungen an Kristallen ergänzt werden, die man erhält, wenn man den Rückstand der Ätherextraktion aus NaOH-Lösung mit konz. Säure ansäuert und der Vakuumsublimation unterwirft. Die Verf. kommen zu dem Ergebnis, daß das Verfahren von GOLDBAUM keine Idealmethode für toxikologische Routineanalysen ist. Es ist aber die beste bisher beschriebene Methode zur Identifizierung der Barbiturate auf Grund der UV-Absorption. In der Originalarbeit sind die Versuchsergebnisse in umfangreichen Zahlentafeln und 3 Abbildungen wiedergegeben.

H. POHL

Über den Nachweis der gebräuchlichsten Barbiturate berichten J. BÜCHI und X. PERLIA¹. Die Verf. ermittelten die günstigsten Bedingungen für die Isolierung der Barbiturate und für ihre Reinigung durch Sublimation, bestimmten die Schmelzpunkte der Reinsubstanzen und der Sublimate und überprüften Identitätsreaktionen mit Hilfe von Kristallfällungen. Die wesentlichsten Ergebnisse waren: 1. *Isolierung der Barbiturate*. Die Barbiturate können aus einer 2,5% Weinsäure enthaltenden, wäßrigen Lösung (p_H 2,05) praktisch vollständig mit Äther ausgeschüttelt werden. Aus der Ätherlösung können sie quantitativ mit einer 2%igen Natriumcarbonatlösung (p_H 10,85), nicht aber mit Hydrogencarbonatlösung (p_H 8,08—8,15) extrahiert werden. Da die Dissoziationskonstanten der Barbiturate zwischen 0,25 und 2,51 liegen, also nur um 2,26 differieren, ist eine Auftrennung durch Ausschüttelung mit verschieden starken Alkalien nicht möglich. — 2. *Isolierung der Barbiturate durch Vakuumsublimation im Apparat nach EDER*. Gut ausgebildete derbe Kristalle, die sich für kristalloptische Untersuchungen und Schmelzpunktbestimmungen eignen, werden bei einem Vakuum zwischen 11 und 1 mm Hg erhalten. Die Badtemperatur während des Sublimationsvorganges liegt bei den niedrig schmelzenden Barbituraten nur wenig, bei den höherschmelzenden 20 bis 80° C unterhalb des Schmelzpunktes. Die Temperatur des Sublimationsguts liegt bei allen Barbituraten mit Ausnahme von Narconumal 5—10° C tiefer als die Badtemperatur. Die Sublimat-Temperatur liegt zwischen 44° und 57° C. Als günstigster Sublimationsabstand wurde 9—12,5 mm ermittelt. Erhält man bei der Sublimation nur tröpfchenförmige oder schlecht ausgebildete kristalline Sublimate, so empfiehlt sich das Impfen des Deckgläschens mit der betr. Reinsubstanz, indem man diese auf dem gut gereinigten Deckgläschen verreibt und es dann mit einem faserfreien Tuch wieder blank wischt. Man erhält dann gleichmäßig entwickelte, schön ausgebildete Einzelkristalle. — 3. *Die Schmelzpunktbestimmung* (s. Tab., S. 66) erfolgte auf dem sogen. BALZER-Block, einem dem KOFLER-Block nachgebildeten Gerät und auf der KOFLER-Heizbank. Als mikrochemische Reaktionen wurden die Fällungen

¹ Pharmac. Acta Helvetiae 29, 183—199, 265—276 (1954). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).

Tabelle 1. *Schmelzpunkte der Barbiturate*

Name	Substituenten			Reinsubstanz, °C			Vakuum-Mikrosublimat Block, °C			
	R_1	R_2	R_3	R_4	Block korr.	Heiz- bank korr.	I	II	III	IV
Barbital (Veronal)	äthyl-	äthyl-	H—	O=	186—188	190	190—191	183	181	176
Soneryl	äthyl-	n-butyl-	H—	O=	122—124	126	122—124			
Pentobarbital . .	äthyl-	l-methylbutyl-	H—	O=	125—126	128	125—126	110,5		
Sandoptal	allyl-	isobutyl-	H—	O=	134—135	136	134—135			
Noctal	isopropyl-	β -bromallyl-	H—	O=	178,5—179,5	180	182—183	180—181	177—178	
Pernocton	sek.-butyl-	β -bromallyl-	H—	O=	130—131	133	131—132			
Phenobarbital										
(Luminal)	äthyl-	phenyl-	H—	O=	172—173	174	173—174	165,5—167,5	155,5—156,5	
Cyclobarbitol . .	äthyl-	cyclohexenyl-	H—	O=	171—172	172	172—173			
Medomin	äthyl	cycloheptenyl-	H—	O=	171—173	174	171			
Narconumal . . .	allyl-	isopropyl-	CH ₃ —	O=	63,5—64	59	57,5—58,5			
Hexobarbital										
(Evipan)	methyl-	cyclohexenyl-	CH ₃ —	O=	142—143	145	144—145			
Methylpheno-										
barbital	äthyl-	phenyl-	CH ₃ —	O=	175—176	178	174—176			
Eunarcon	isopropyl-	β -bromallyl-	CH ₃ —	O=	99—102 Z	98 Z	114,5—116,5			
Thiopental	äthyl-	l-methylbutyl-	H—	S=	155,5—156,5	156	153,5—155,5			
Kemithal	allyl-	cyclohexenyl-	H—	S=	140—141	141	140—142			

Z = Zersetzung.

mit Schwermetalljodidkomplexen¹ nachgeprüft (gute Mikrophotos im Original). Diese Reaktionen sind nach Ansicht der Verff. mit Vorsicht auszuwerten, da die Kristallformen weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängten.

W. POETHKE und D. HORN² entwickeln ein *Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der Barbitursäurederivate*. Da die experimentell ermittelten Dissoziationskonstanten in der Größenordnung von 10^{-8} liegen und sich nur wenig unterscheiden, ist eine Titration mit 0,1 n Lauge unter Verwendung einer Vergleichslösung möglich. Die pH-Werte der Äquivalenzpunkte fallen in den Umschlagsbereich des Thymolphthaleins (9,3–10,5). Eine mit Thymolphthalein versetzte Lösung des Natriumsalzes eines Barbitursäurederivats ist jedoch wegen der stark alkalischen Reaktion und der damit verbundenen Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft nicht als Vergleichslösung geeignet. Als solche bewährte sich die von W. POETHKE³ angegebene ammoniakalische, chromathaltige Kupferlösung. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Barbiturate titriert man in einer Alkohol-Wassermischung. — *Arbeitsweise*. Etwa 1 mmol des Barbitursäurederivats (genau gewogen) wird in 24 ml Äthanol (CO_2 -frei, am besten über Natrium destilliert) gelöst. Man versetzt mit 1 ml 0,1%iger äthanolischer Thymolphthaleinlösung und 15 ml CO_2 -freiem Wasser und titriert mit carbonatfreier Lauge bis zum Farbton der Vergleichslösung. Von dem Verbrauch zieht man 0,03 ml als Korrektur ab. — Vergleichslösung: 50 ml einer ammoniakalischen Lösung mit 2 mg Cu (7,85 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) und 0,1 mg Cr als Chromat (0,285 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). — 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 23,22 mg Luminol, 23,63 mg Phanodorm, 28,91 mg Noctal, 30,32 mg Pernocton, 24,63 mg Prominal, 18,42 mg Veronal, 30,32 mg Eunarcon oder 23,63 mg Evipan. — Die Fehlerbreite der Bestimmung beträgt durchschnittlich $\pm 0,6\%$.

H. SPERLICH

Die Reaktionen von Thiobarbitursäurederivaten mit den Reagentien, die zum Nachweis von Barbituraten dienen, wurden von E. HEISE und K. H. KIMBEL⁴ untersucht. Mit einer modifizierten Kobaltnitrat-Reaktion nach J. J. L. ZWIKKER⁵ erhält man nach rasch verschwindender Blaufärbung einen gelbbraunen Farbton, der allmählich in Grün übergeht. Mit der Kupfer-Pyridinlösung nach ZWIKKER⁶ (4 ml 10%ige CuSO_4 -Lösung + 1 ml Pyridin + 5 ml Wasser) entsteht bei Zugabe von wenig festem Kaliumhydroxyd eine intensive Grünfärbung. Für die quantitative Bestimmung der Thiobarbiturate wird folgende *Vorschrift* angegeben. 5 ml methanolische Thiobarbituratlösung werden mit 4 Tr. gesättigter methanolischer Kobaltchloridlösung und 1 Plätzchen Kaliumhydroxyd versetzt. Man läßt 2 Std stehen, zentrifugiert und photometriert die Farblösung bei 620 m μ (Filter S 61) in einer 1 cm-Küvette. Auch die Methode zur Bestimmung von Methionin nach M. MCCARTHY und M. SULLIVAN⁷ in der Modifikation von K. SCHREIER und H. SCHÖNSE⁸ wird zur Bestimmung von Thiobarbitursäurederivaten empfohlen.

H. SPERLICH

¹ LÜDY-TENGER, F.: *Pharmac. Acta Helvetiae* **19**, 385 (1944); W. LANG u. H. STEPHAN: *Süddtsch. Apotheker-Ztg.* **90**, 739 (1950); H. KAISER u. W. LANG: *Süddtsch. Apotheker-Ztg.* **92**, 428 (1952); vgl. diese Z. **139**, 464 (1953).

² *Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.* **287**, 487–495 (1954). Univ. Jena.

³ Diese Z. **86**, 407 (1931).

⁴ *Arzneimittel-Forsch.* **5**, 149–151 (1955). Univ. Erlangen.

⁵ *Pharm. Weekbl.* **68**, 975 (1930).

⁶ *Pharm. Weekbl.* **69**, 1178 (1931).

⁷ *J. biol. Chemistry* **141**, 871 (1941).

⁸ *Dtsch. med. Wschr.* **77**, 418 (1952).

Über die colorimetrische Wertbestimmung von Thymian und seinen galenischen Zubereitungen berichten U. BOGS und J. MEINHARD¹. Verff. überprüften dazu das colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol von W. BRANDRUP² und kamen zu folgenden Feststellungen: Die Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure folgt dem BEERSchen Gesetz. Das Extinktionsmaximum des gebildeten Farbstoffs liegt bei 470 m μ , der günstigste Meßbereich zwischen 2—4 mg-% Thymol bei einer Genauigkeit von $\pm 1,2\%$. Nach der Kupplung bleibt bei Abwesenheit von Alkohol die Extinktion von der 1. bis mindestens zur 45. Minute konstant. Da Alkohol die Extinktion zunächst verkleinert, dann rasch erhöht, ist die Farbmessung in Gegenwart von Alkohol am besten 1 min nach der Kupplung durchzuführen. In Oleum Thymi werden nach dieser Methode um 25—30% tiefere Werte erhalten als nach dem DAB-Verfahren. Die Differenz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Oleum Thymi außer Thymol und Carvacrol noch andere in Natronlauge lösliche Bestandteile enthält. In Herba Thymi und deren galenischen Zubereitungen können Thymol und Carvacrol nach der Abtrennung durch Wasserdampfdestillation bestimmt werden.

H. SPERLICH

Fluorimetrische Bestimmung von Noradrenalin. K. ERNE und T. CANBÄCK³ benützen die grüne Fluoreszenz, welche auf der Kondensation von Äthylendiamin mit Noradrenalin, vermutlich zu einem Phenazinderivat beruht, zur Bestimmung des Noradrenalins. — *Arbeitsweise.* Zu 10 ml Untersuchungslösung, welche 50 bis 100 μ g Noradrenalin enthalten, gibt man 2 ml Äthylendiaminchlorhydrat (15 ml Äthylendiamin in 10 ml 5 m Salzsäure) und als Katalysator 2 Tropfen Ammoniummolybdatlösung (10% ig in 5 m Salpetersäure). Man erhitzt 5 min in einem siedenden Wasserbad. Dann wird verdünnt, abgekühlt, mit festem Kochsalz gesättigt und 4 min mit 30 ml Isobutanol extrahiert. Die abgezogene Isobutanolschicht wird durch ein trockenes Filter in die Meßküvette eines geeigneten Fluorimeters eingebracht (z. B. Lumetron mit primären und sekundären Lichtfiltern B 2). Als Standard kann eine Fluoresceinnatriumlösung (1 : 10⁷) verwendet werden. Es werden Messungen von 2—24 μ g/10 ml mitgeteilt. Das Noradrenalin kann, wie die Messungen zeigen, völlig erfaßt werden, mit einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$. Die Vorbehandlung der Lösung erfolgt mit einem Anionenaustauscher (R-A 400 oder Dowex 2. Teilchengröße 0,4—0,8 mm), welcher mit Chlorid vorbehandelt wurde. Es gelang so, störendes Pyrosulfit, welches den Handelszubereitungen des Noradrenalins als Stabilisator zugesetzt wird, vor Ausführung der Fluoreszenzreaktion zu beseitigen.

J. EISENBRAND

Zur Analytik des Marfanils(I) und der marfanilhaltigen Präparate Marfanil-Prontalbin(II), Marbadal(III) und Supronal(IV) macht G. WAGNER⁴ u. a. folgende Angaben. 1. *Farbreaktionen.* Man trägt die Lösung bzw. Suspension der Substanz in heißem Pyridin viermal auf Papier auf und besprüht dann mit folgenden 4 Reagentien: a) 0,2% ige Ninhydrinlösung in 96% igem Äthanol; I, II, III und IV geben nach 2 Std blauviolette Flecke. b) 1% ige Kaliumnitritlösung in n Salzsäure und danach 0,5% ige α -Naphthollösung in n Kalilauge; II, III und IV geben dunkelrote Flecke. c) 5% ige AgNO₃-Lösung in 10% igem Ammoniak; III und IV geben braungelbe bis schwarze Flecke. d) ROUX-Reagens² (100 ml 10% ige Natriumnitroprussid-

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 288, 134—139 (1955).

² Apotheker-Ztg. 46, 609 (1931); vgl. H. MÜHLEMANN, Pharmac. Acta Helvetica 16, 121 (1941).

³ J. Pharmacy Pharmacol. 7, 248—254 (1955). Apotekens kontrollab., Stockholm (Schweden).

⁴ Pharmazie 9, 979—982 (1954). Univ. Greifswald.

lösung, 2 ml 33%ige Natronlauge und 5 ml 3,3%ige Kaliumpermanganatlösung werden gemischt und filtriert); IV gibt eine von Rötlich über intensiv Rotviolett und Dunkelblau in Türkisgrün übergehende Färbung (spezifisch für Pyrimidinderivate).

– Die Trennung der in den genannten Präparaten enthaltenen Sulfonamide gelingt durch Papierchromatographie und Papierionophorese nach früher beschriebenen Methoden des Verfassers¹.

H. SPERLICH

Bestimmung von Saccharinnatrium. I. GYENES und A. VÁLI² bestimmen Saccharinnatrium durch Titration in Eisessiglösung mit 0,1n Überchlorsäure. Die Bestimmung ist dadurch möglich, daß Saccharinnatrium in Eisessig in o-Benzoesäuresulfimid und Natriumacetat zersetzt und Acetat in diesem Medium als Base mit Säure titriert werden kann. 200 mg Saccharinnatrium werden fein gepulvert in wasserfreier Essigsäure gelöst, für je 10 ml Lösungsmittel wird 1 Tropfen 1%ige Kristallviolettlösung in Eisessig zugesetzt und mit 0,1n Überchlorsäure bis zum ersten Farbumschlag in Blau oder zweiten Farbenwechsel in Smaragdgrün titriert. Die Maßlösung wird mit Diphenylguanidin in derselben Weise eingestellt. 1 ml Maßlösung zeigt 20,52 mg Saccharinnatrium, bzw. 24,12 mg Saccharinnatrium-dihydrat, oder 18,32 mg o-Benzoesäuresulfimid an.

J. PLANK

Die papierchromatographische Trennung der Sulfonamide wurde von D. RYBÁŘ und B. TOUŠEK³ im Anschluß an eine frühere Arbeit⁴ näher untersucht. Verff. prüften die in der Literatur veröffentlichten Rundfilterverfahren nach und kamen zu folgenden Ergebnissen. Eine vollkommene und scharfe Trennung der Sulfonamide nach der Ringmethode gelingt mit dem Lösungsmittel n-Butanol-Wasser (1:1) und unter Verwendung von Papier, das mit McILVAINE-Pufferlösung von pH 8 imprägniert ist. Das Papier (Wnatman Nr. 1, 18 × 18 cm) wird mehrfach durch die Pufferlösung hindurchgezogen. Nach Absaugen der überschüssigen Feuchtigkeit zwischen Filtrierpapieren trocknet man bei 60 °C. Die Sulfonamide werden in alkoholischer Lösung (1 mg/1 ml) entweder im Zentrum (je 60 µg Substanz) oder auf einem konzentrischen Kreis von 1,5 cm Durchmesser (je 10 µg Substanz) aufgetragen. Die Entwicklung im Exsiccator hat sich besser bewährt als in der Petri-Schale, da das Chromatogramm ausgespannt und der Behälter abgedichtet werden kann, wodurch man regelmäßige und symmetrische Ringzonen erhält. Das Lösungsmittel wird am besten mittels eines durch das Zentrum des Chromatogramms gezogenen Baumwollfadens zugeführt. Die Entwicklungsgeschwindigkeit kann so durch verschiedene Stärke des Fadens reguliert werden. Die Sichtbarmachung der Ringzonen erfolgt durch Besprühen mit 1%iger Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol. Nach dem Trocknen behandelt man das Chromatogramm mit Salzsäuredämpfen. Die Sulfonamide erscheinen nach 2–3 min als intensiv gelbgefärbte Ringstreifen. EHRLICHs Reagens bewährte sich infolge seiner Neigung zum Verschmieren der Flecke nicht. Auf diese Weise gelang die Trennung eines Gemisches von *Sulfacetamid*, *Sulfaguanidin*, *Sulfanilamid*, *Sulfathiazol* und *Sulfamethazin* unter Bildung scharf abgegrenzter und regelmäßiger Zonen.

H. SPERLICH

Ein Verfahren zur Bestimmung von Aspirin(I) und Phenacetin(II) in Gegenwart von Coffein(III) durch Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird von

¹ WAGNER, G.: Pharmazie **9**, 385, 631 (1954); vgl. diese Z. **147**, 447, 448 (1955).

² Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 90–91 (1955) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Kőbányaer Pharmaz. Fabr., Budapest.

³ Pharmazie **10**, 32–34 (1955). Fa.: Chemopharma N.U., Außig/Elbe (ČSR).

⁴ RYBÁŘ, D., B. TOUŠEK u. I. M. HAIŠ: Chem. Listy **48**, 1532 (1954); vgl. diese Z. **147**, 448 (1955).

E. G. WOLLISH, R. J. COLARUSSO, C. W. PIFER und M. SCHMALL¹ beschrieben. Zur Bestimmung von I wird eine etwa 600 mg I entsprechende Menge des Gemisches (z. B. Tabletten) in einer Mischung von 10 ml Wasser und 10 ml verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einem Perforator mit 200 ml einer Mischung von Chloroform und Äther (1 : 3) extrahiert. Man dampft den Extrakt auf einem Wasserbad zur Trockne ein, löst den Rückstand in etwa 80 ml technischem Dimethylformamid und titriert nach Zugabe von 5 Tropfen einer 1%igen Lösung von Thymolblau in Dimethylformamid mit 0,1n Lithiummethyllatlösung in Benzol-Methanol². 1 ml 0,1n Lithiummethyllatlösung $\cong$ 18,02 mg Aspirin. — Zur Bestimmung von II wird eine etwa 120 mg II enthaltende Substanzmenge mit 10 ml Wasser und 10 ml verdünnter Salzsäure 1,5 Std am Rückfluß gekocht. Das dabei abgespaltene Phenetidin wird nach dem Alkalisieren der Reaktionsmischung mit 10 ml 50%iger Natronlauge mit Chloroform (6 $\times$ 20 ml) ausgeschüttelt. Man filtriert die Chloroformextrakte durch Watte, wäscht das Filter dreimal mit 15 ml Chloroform nach und titriert das Phenetidin potentiometrisch mit 0,02n Perchlorsäure in p-Dioxan (Glas- und Kalomel-elektroden). 1 ml 0,02n Perchlorsäure $\cong$ 3,584 mg Phenacetin. — III wird in einer gesonderten Probe nach dem Verfahren von C. M. P. WIRTH³ bestimmt (Fällung als Coffeinperjodid mit 0,1n Jodlösung und Rücktitration der vom Niederschlag abfiltrierten nicht verbrauchten 0,1n Jodlösung mit Natriumthiosulfat. 1 ml 0,1n Na₂S₂O₃-Lösung $\cong$ 4,85 mg Coffein). — Weitere Einzelheiten der Arbeit, insbesondere die Untersuchung von Tabletten, die neben I, II und III noch Antihistamine oder Codeinsalze enthalten, mögen im Original eingesehen werden.

H. SPERLICH

Für die photometrische Hypericinbestimmung in *Herba Hyperici* arbeiteten F. NEUWALD und U. HAGENSTRÖM⁴ in Anlehnung an das Verfahren von H. BROCKMANN u. Mitarb.⁵ folgende *Vorschrift* aus. 1–5 g der luftgetrockneten und bei 45° C nachgetrockneten, gepulverten Droge werden im Soxhlet zur Entfernung störender Begleitstoffe mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Man trocknet das verbleibende Drogenmaterial bei 50° C und extrahiert dann mit einer 3 Vol.-%igen Lösung von Pyridin in Methanol. Der durch Watte filtrierte Auszug wird mit eben diesem Pyridin-Methanol auf 100 ml aufgefüllt, nochmals durch ein trockenes Papierfilter filtriert und in einer 0,5 cm-Küvette mit Filter S 59 photometriert. Die Eichkurve (die nicht gradlinig ist) wird mit reinem kristallinem Hypericin (im Hochvakuum bei 100° C getrocknet) aufgestellt. Die Fehlergrenze der Methode beträgt bei Hypericingehalten von 0,05–0,15% in der Droge $\pm$ 5%.

H. SPERLICH

Zu dem Verfahren zur Bestimmung von Largactil⁶ (Chlor-3-(dimethylamino-3'-propyl)-10-phenothiazin⁶) bringen P. DUBOST und S. PASCAL⁷ folgende Ergänzung. Manche Proben von Schwefelsäure (p. a.) (D 1,83) geben mit Largactil-lösungen einer geringeren Konzentration als 1/25000 eine Rosafärbung, die rasch verschwindet. Bei Nachprüfung dieser Erscheinung wurde festgestellt, daß die

¹ Analyt. Chemistry **26**, 1753–1754 (1954). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J.

² PIFER, C. W., E. G. WOLLISH u. M. SCHMALL: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 509 (1953); vgl. diese Z. **146**, 71 (1955).

³ Drug Standards **20**, 226 (1952).

⁴ Arch. Pharmac. Ber. dtsh. pharmac. Ges. **288**, 38–42 (1955). Apotheke Schönberg/Holstein.

⁵ Liebig's Ann. Chem. **553**, 1 (1942).

⁶ DUBOST, P., u. S. PASCAL: Ann. pharmac. franç. **11**, 615 (1953); vgl. diese Z. **145**, 452 (1955).

⁷ Ann. pharmac. franç. **13**, 56–57 (1955). Soc. Usines Chim. Rhône-Poulenc, Vitry-sur-Seine (Frankreich).

Färbung dauerhaft wird, wenn die für die Reaktion verwendete Säure Spuren von reduzierenden Stoffen enthält. Es wird deshalb empfohlen, anstatt reiner Schwefelsäure folgende Reagentien zu benutzen: a) 2 ml absolut reines Äthanol, 98 ml Schwefelsäure (p. a., D 1,83) oder b) 2 ml 35%ige Formalinlösung, 98 ml Schwefelsäure (p. a., D 1,83); a ist 2—3 Tage haltbar, b muß frisch bereitet werden.

K. SÖLLNER

Zur Prüfung von synthetisch hergestelltem Chloramphenicol (Chloromycetin) auf Reinheit und zur Bestimmung von Chloramphenicol im Blut und Harn geben E. KNOBLOCH und E. SVÁTEK¹ polarographische Verfahren an. Das Antibioticum Chloramphenicol (threo-1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamido-1,3-propandiol) ist als Nitroverbindung an der tropfenden Quecksilberelektrode reduzierbar, das Halbstufenpotential ist p_H -abhängig. Zur Unterdrückung der Maxima sollen maximal 0,05 ml 0,5%ige Gelatinelösung auf 10 ml Pufferlösung zugesetzt werden. Die dem Chloramphenicol beigemengten Verunreinigungen, die an Stelle der Alkoholgruppen Ketongruppen enthalten, werden bei ungefähr 80—100 mV positiveren Potentialen reduziert als das Chloramphenicol selbst. Arbeitet man nach der Methode der *derivativen Polarographie*², so können die ketonischen Verunreinigungen noch neben der 100—200fachen Menge Chloramphenicol quantitativ erfaßt werden. Es ist dies die einzige, genügend spezifische Methode für diese Reinheitsprüfung. Die beiden am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen, nämlich p-Nitrophenyl- α -dichloracetamidovinyl-keton und α -Dichloracetamido- β -oxy-p-nitropropionphenon können auf Grund ihres unterschiedlichen polarographischen Verhaltens auch nebeneinander nachgewiesen werden. Man arbeitet dazu am besten in BRITTON-ROBINSON-Puffer p_H 9,0 und polarographiert von 0,0 V angefangen (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode). (Für die quantitativen Reinheitsprüfungen verwendet man BRITTON-ROBINSON-Puffer von p_H 7,0). — *Bestimmung von Chloramphenicol im Blut und Urin*. Bei verhältnismäßig hohen Gaben des Heilmittels kann seine Konzentration im Blut 0,01 mg/ml erreichen; sie ist damit polarographisch gut zu bestimmen. Man mischt 2 ml Blut mit 0,5 n Natronlauge im Verhältnis 1 : 1, entfernt den Luftsauerstoff durch Einleiten eines inerten Gases, gibt einen Tr. Caprylalkohol zu, um das Schäumen zu verhindern, und polarographiert. Harn wird mit der 10fachen Menge eines geeigneten Puffers oder Elektrolyten (z. B. 0,5 n NH_4Cl -Lösung) vermischt. Das Verfahren ist einfach und genügend spezifisch, so daß es sich für klinische Serienbestimmungen eignet. — Zahlreiche Einzelheiten in bezug auf das polarographische Verhalten von Chloramphenicol und verwandter Verbindungen mögen in der Originalarbeit eingesehen werden. H. FREYTAG

Terramycin läßt sich nach T. NOTO und G. MATSUOKA³ polarographisch bestimmen, wenn es zuvor mit Salzsäure und Natriumnitrit bei Raumtemperatur in die Nitrosoverbindung übergeführt, dann mit Ammoniak neutralisiert und in 1 n Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung polarographiert wird, in der die Nitrosoverbindung hinreichend stabil ist. Der Diffusionsstrom der Stufe bei $E_{1/2}$ — 1,50 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ist der Konzentration direkt proportional für den Bereich 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen. Ein Vergleich mit Blindproben ist erforderlich. Die Untersuchung einer Reihe pharmazeutischer Präparate

¹ Chem. Listy **49**, 37—46 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmazie u. Biochem., Prag.

² Vgl. z. B. I. M. KOLTHOFF, u. J. J. LINGANE, Polarography, Vol. I, p. 332, Interscience Publishers, New York - London 1952.

³ Jap. Analyst **4**, 30—34 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Tanabe Pharm. Co. (Japan).

und der Vergleich der Ergebnisse mit colorimetrischen, spektralphotometrischen, mikrobiologischen und turbidimetrischen Analysen zeigt beste Übereinstimmung mit der Spektralphotometrie.

H. CRUSE

Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Aureomycinhydrochlorid mit Phosphormolybdänsäure entwickelten L. J. RAVIN und A. E. JAMES¹. Bei Behandeln von Aureomycinhydrochlorid mit Phosphormolybdänsäure und Natronlauge bildet sich (wahrscheinlich infolge Reduktion der Phosphormolybdänsäure) eine blaugrün gefärbte Lösung, deren Farbintensität proportional der Konzentration des vorhandenen Aureomycinhydrochlorids ist; das Absorptionsmaximum liegt zwischen 405—415 m μ (COLEMAN-Spektralphotometer, Modell 14). — *Arbeitsweise. Aufstellung der Eichkurve:* Man löst 100 mg Aureomycinhydrochlorid in Wasser, fügt 20 ml einer 2%igen Phosphormolybdänsäurelösung hinzu und bringt den p_H-Wert mit 10%iger Natronlauge auf 5,5—6,5. Die Lösung wird auf ein Liter mit Wasser aufgefüllt. In gleicher Weise — nur ohne Aureomycinzugabe — stellt man sich eine Vergleichslösung her. Aus beiden Lösungen werden geeignet verdünnte Aureomycinhydrochloridlösungen bereitet und bei 405 m μ gegen die Vergleichslösung gemessen. Die Absorption der Lösung folgt dem BEERSchen Gesetz. *Zur Bestimmung des Aureomycinhydrochloridgehaltes in pharmazeutischen Produkten* werden Einwaagen mit etwa 25 mg Aureomycinhydrochlorid in einem 1000 ml-Kolben in 150 ml Wasser gelöst, wie die Standardlösung weiterverarbeitet und bei 405 m μ gegen die Vergleichslösung gemessen. [Anmerkung des Referenten: Durch einen Druckfehler in der Originalarbeit unterscheiden sich die Konzentrationen der Eichlösung (0,15—0,40 μ g/ml) und die für die angeführten praktischen Beispiele (etwa 25 μ g/ml) um zwei Zehnerpotenzen.] Liegen Salben vor, so werden die anderen Bestandteile mit Äther extrahiert, das Aureomycinhydrochlorid wird mit Wasser aufgenommen und wie beschrieben weiterverarbeitet. — Die Untersuchungsergebnisse mehrerer pharmazeutischer Produkte (Tabelle im Orig.) weichen bis zu + 6% vom theoretischen Wert ab. Die Übereinstimmung der Resultate mit denen der fluorimetrischen Methode nach LEVINE u. Mitarb.² ist befriedigend.

H. SPECKER

Actinomycin-C-Gemische in Kulturextrakten und Verteilungsfractionen lassen sich polarographisch analysieren, wenn nach H. BERG³ in folgenden Grundlösungen gearbeitet wird: a) 0,1 m LiCl, 30% Harnstoff in Wasser, b) 3% β -naphthalinsulfonsaures Natrium in Wasser, c) 0,1 m Tetraäthylammoniumjodid in 50% igem Äthanol, d) 0,1 m LiCl in 80% igem Propanol, e) BRITTON-ROBINSON-Puffer in 50% igem Aceton und f) 0,1 m LiCl in 80% igem Aceton. In den Grundlösungen a, b, c und e liegt das Gemisch in Sättigungskonzentration, in d und f in $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösung vor. In allen Grundlösungen werden der Konzentration proportionale Diffusionsstufen beobachtet, die denen von alizarinsulfosaurem Natrium ähneln. Die Halbstufenpotentiale betragen in c — 0,63 V, in d — 0,67 V und — 1,1 V, in e — 0,53 V (p_H 7) und in f — 0,72 V und — 1,1 V. — In Lösung c wird das Halbstufenpotential im Bereich von p_H 4,5—9 um 56 mV/p_H verschoben. Der Temperaturkoeffizient der Stufen beträgt 1,7% je Grad. Bei Annahme eines Molekulargewichts von 1300 liegt der Diffusionskoeffizient bei $2 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec.

K. CRUSE

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 44, 215—116 (1955). Temple Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

² LEVINE, J., E. A. GARLOCK and H. FISCHBACH: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 38, 473 (1949).

³ Naturwissenschaften 42, 258—259 (1955). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Jena.

Für die papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Actinomyce bewährte sich nach Versuchen von L. C. VINING und S. A. WAKSMAN¹ als bestes Lösungsmittel die Mischung n-Dibutyläther, Äthylacetat, 2%ige Naphthalin- β -sulfonsäurelösung im Verhältnis 3:1:4. Das Papier (Whatman Nr. 1) wird in die wäßrige Phase dieser Mischung getaucht und dann zwischen Filterpapierbogen vom Feuchtigkeitsüberschuß befreit. Die Actinomycinproben werden in acetonischer Lösung verwendet. Die basischen Actinomyce bilden mit der Naphthalin- β -sulfonsäure tief rot gefärbte Salze, welche die Lokalisierung der Flecke erleichtern². In 9 untersuchten Actinomycinproben traten in allen Fällen 2 Flecke mit den R_f -Werten 0,30 und 0,54 auf; in 6 Proben ein weiterer schwacher Fleck bei R_f 0,02 und in einer Probe zwei zusätzliche Flecke bei 0,47 und 0,60. H. SPERLICH

Eine neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Dihydrostreptomycin(I) mit Hilfe von REINECKE-Salz wurde von H. VOGT³ entwickelt. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von I neben Novocain-Penicillin, wenn diese Komponenten durch vorherige Extraktion mit Chloroform aus dem Untersuchungsgemisch entfernt werden. 1 Mol I-Base verbraucht 3 Mole REINECKE-Säure zur Salzbildung. — *Arbeitsweise.* 5 ml der wäßrigen Lösung (enthaltend etwa 10 mg I-Sulfat) werden mit 5 ml frisch bereiteter, 2%iger Ammoniumreineckatlösung versetzt und 30 min in Eis gestellt. Dann zentrifugiert man ungefähr 10 min, pipettiert 5 ml der überstehenden klaren Flüssigkeit in ein Kölbchen und verdünnt mit etwa 40 ml Wasser. Nach Zusatz von 2 ml Fehling II⁴ hydrolysiert man 10 min auf dem Wasserbad. Dann säuert man mit Salpetersäure an, gibt einen gemessenen Überschuß (z. B. 10 ml) 0,1 n Silbernitratlösung hinzu und titriert mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. In analoger Weise wird ein Blindversuch mit dest. Wasser angesetzt. (Bei Anwesenheit von Novocain-Penicillin wird die Lösung erst 1 Std im Perforator mit Chloroform extrahiert, dann durch Luftdurchsaugen von Chloroform befreit und wie angegeben weiter verarbeitet.) 1 ml 0,1 n AgNO_3 -Lösung entspricht 6,09 mg Dihydrostreptomycinsulfat. Bei der Berechnung ist der Wassergehalt des verwendeten I-Salzes, der bei jeder Einwaage neu bestimmt werden muß, zu berücksichtigen. H. SPERLICH

Alkaloide. Eine Trennung der Alkaloide Sanguinarin(I) und Chelerythrin(II) sowie von zwei weiteren neuen Alkaloiden aus *Sanguinaria canadensis* gelang G. SCHENCK und H. HANNSE⁵ durch Chromatographie mit wassergesättigter Kieselsäure sowie papierchromatographisch. Im ersten Fall wird eine Lösung der Alkaloide in wassergesättigtem Äther verwendet; zur Elution dient ammoniakhaltiger Äther. Für die papierchromatographische Trennung eignen sich als Lösungsmittel wassergesättigtes Methylacetat mit 1% Essigsäure oder wassergesättigtes Äthylacetat mit 2% Essigsäure.

Ein selektiver Nachweis von Ephedrin(I) und Adrenalin(II) wird von F. FEIGL und H. E. FEIGL⁶ angegeben. Er beruht darauf, daß Hydrochloride von Verbin-

¹ Science (Lancaster, Pa.) **120**, 389—390 (1954). Rutgers Univ., New Brunswick, New Jersey (USA).

² Vgl. auch D. H. PETERSON und L. M. REINECKE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3598 (1950).

³ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 20—26 (1955). Univ. Kiel.

⁴ H. VOGT: Pharmaz. Zentralhalle **90**, 1 (1951); vgl. diese Z. **134**, 398 (1951/52).

⁵ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 544—548 (1954). Freie Univ. Berlin.

⁶ Helv. chim. Acta **38**, 459—462 (1955). Min. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien) und Univ. Zürich (Schweiz).

dungen, die in α -Stellung zu einem aromatischen Ring eine OH-Gruppe und in β -Stellung eine Aminogruppe enthalten, bei Erhitzung oder Sinterung der sog. Hydraminspaltung¹ unterliegen, wobei durch Stellungswechsel von zwei Wasserstoffatomen das entsprechende aromatisch-aliphatische Keton und das Hydrochlorid des abgespaltenen Amins entstehen. Verff. fanden, daß bei I und II die Hydraminspaltung und damit die Bildung von wasserdampfflüchtigem Monomethylamin bereits bei Erwärmung der Basen oder ihrer Salze mit wäßrigem Alkalihydroxyd erfolgt. Zum Nachweis im Methylamin eignet sich sehr gut 2,4-Dinitrochlorbenzol, das mit primären aliphatischen Aminen gelbe, wasserunlösliche Kondensationsprodukte bildet. — *Arbeitsweise.* Es wird der in der Tüpfelanalyse gebräuchliche Apparat zur Entwicklung kleiner Gasmengen und deren Einwirkung auf einen „hängenden Tropfen“ verwendet². Eine kleine Menge der festen Probe oder 1 Tr. der schwach sauren Probelösung wird in die Hülse des Apparates gebracht und mit 1 Tr. 2 n Natronlauge versetzt. Nach Aufbringen von 1 Tr. einer gesättigten alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf den Knopf des Apparates wird der verschlossene Apparat 10 min im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von I und II entsteht am Verschußknopf das gelbe Kondensationsprodukt. Bei sehr kleinen Mengen spült man das Reaktionsprodukt mit 1–2 Tr. Chloroform in eine Mikroeprouvette, setzt 1–2 Tr. verd. Essigsäure zu und schüttelt. Bei positivem Ausfall der Probe entsteht eine gelbe Chloroformschicht. Die Erfassungsgrenze im Tr. (0,05 ml) beträgt 7 μ g I bzw. 8 μ g II.

I allein kann nachgewiesen werden, wenn man es vorher von II mit Äther trennt. I ist in Äther sehr leicht löslich, II vollständig unlöslich. I kann auch unmittelbar in der ätherischen Lösung nachgewiesen werden, wenn keine Amine zugegen sind, die gleichfalls mit 2,4-Dinitrochlorbenzol reagieren. Dazu wird 1 Tr. der ätherischen Lösung mit 1 Tr. 5 n Natronlauge und 1 Tr. einer gesättigten alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol 5 min im Wasserbad erhitzt, wobei das Gemisch eine braungelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 1–2 Tr. Chloroform und einigen Tr. verd. Essigsäure und schüttelt um. I färbt die CHCl_3 -Schicht honig- bis hellgelb; Erfassungsgrenze ist 5 μ g I. — Ein empfindlicher und selektiver Nachweis von II besteht darin, daß die saure Lösung dieser Verbindung nach Zusatz einer gesättigten alkoholischen Lösung von o-Dinitrobenzol und Alkalisierung sich bei kurzer Erwärmung violett färbt. Die Erfassungsgrenze in einem Tr. (0,05 ml) beträgt 5 μ g II. — Morphin, Codein und Kreatinin stören die obigen Nachweise nicht, da sie unter den Versuchsbedingungen kein Methylamin geben. Sarcosin (Methylglycin), das nachweisbare Mengen von Methylamin abspaltet, kann von I leicht getrennt werden, da es aus alkalischer Lösung nicht mit Äther extrahierbar ist. — Die Farbreaktion von II mit o-Dinitrobenzol wird durch keine dieser Verbindungen gestört. Mit diesem Reagens setzen sich in alkalischer Lösung lediglich reduzierende Zucker, Acyloine und Derivate des Hydroxylamins und des Hydrazins um.

Ein papierchromatographisches Verfahren zur Trennung und Bestimmung der Tropa-Alkaloide (Tropin, Homatropin, Hyoscyamin, Atropin und Scopolamin) wurde von J. REICHELT³ entwickelt. Es eignet sich zur Gehaltsbestimmung von Drogen, galenischen Zubereitungen und pharmazeutischen Präparaten. Hyoscyamin (oder Atropin) kann neben der 30fachen Menge Scopolamin und Scopolamin neben der 50fachen Menge Hyoscyamin (oder Atropin) bestimmt werden. Die papierchromatographische Trennung der Alkaloide erfolgt nach der Methode von R. B.

¹ KARRER, P.: Lehrbuch der organischen Chemie. 12. Aufl. 1954, S. 811.

² FEIGL, F.: Spot tests, Bd. II, S. 40, New York 1954.

³ Pharmazie 9, 968–972 (1954). Pharm. Kontr. Inst., Prag (ČSR).

BURTON, A. ZAFFARONI und Z. H. KEUTMANN¹ in der Modifikation von I. HAYS und O. ZBUDOVSKÁ². Das verwendete Papier wird mit Formamid imprägniert; als Lösungsmittel dienen Chloroform (zur Bestimmung kleiner Mengen Hyoscyamin oder Atropin neben viel Scopolamin) oder Benzol-Chloroform im Verhältnis 3:2 (zur Bestimmung von Scopolamin neben viel Hyoscyamin oder Atropin und in Mischungen mit Tropin und Homatropin). Nach 15–32 stündiger Entwicklung werden die aus dem Papier mit Äthanol—Essigsäure—Wasser (5:6:89) eluierten Alkaloide colorimetrisch nach der von M. G. ASHLEY³ modifizierten VITALI-Reaktion bestimmt. Man verfährt dabei folgendermaßen: Das filtrierte Eluat wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. 2,0, 3,0 und 4,0 ml dieser Lösung werden in Glasschalen pipettiert, auf dem Wasserbad abgedampft, mit je 0,3 ml rauchender Salpetersäure versetzt und 6 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Einfluß von Verunreinigungen aus dem Papier, die sich durch einen braun gefärbten Abdampfdruckstand nach der Nitrierung bemerkbar machen, kann durch eine mehrfache Nitrierung (bis zu 4 mal) ausgeschaltet werden. Dann trocknet man die Schalen 10 min bei 105° C und bewahrt sie bis zur Anstellung der Farbreaktion im Exsiccator über P₂O₅ auf. Der Abdampfdruckstand wird dann in 5 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und sofort mit 0,2 ml einer 1%igen Kaliumhydroxydlösung in wasserfreiem Methanol versetzt. Nach kurzem Umrühren gießt man die Farblösung in eine 0,5 cm-Küvette, verschließt diese schnell und mißt genau 2 min nach dem Zusatz der KOH-Lösung die Extinktur im PULFRICH-Photometer mit Filter S 57. Für die Aufstellung der Eichkurve werden Mengen von 50, 75, 100, 150, 175 und 200 µg Hyoscyamin bzw. Scopolaminbase verwendet. Die ausführlich wiedergegebenen Arbeitsvorschriften zur Gehaltsbestimmung von *Belladonna-Tinktur*, -*Extrakt* und -*Blättern* und zur *Alkaloidbestimmung in Belladonna-Zäpfchen* mögen im Original eingesehen werden.

H. SPERLICH

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von *Lupinusarten* haben G. NÉMETH und J. SVÁB⁴ eine Mikromethode ausgearbeitet, deren untere Grenze der Anwendbarkeit bei einer Alkaloidmenge von 0,02 mg liegt. Daher genügen zur Untersuchung schon 100–500 mg Trockensubstanz der süßen Lupine und 10 mg der bitteren Lupine. Das Prinzip der Bestimmungsmethode besteht darin, daß man die zu untersuchende Lösung stufenweise so weit verdünnt, daß eine empfindliche Alkaloidreaktion, z. B. mit Kaliumwismutjodid oder mit Silicowolframsäure gerade ausbleibt. Wenn die Erfassungsgrenze der Reaktion bekannt ist, kann man aus dem Verdünnungsgrad den Alkaloidgehalt der untersuchten Lösung berechnen. — *Ausführung*. Die gemahlenen Pflanzenteile werden in einer Eprovette mit 15%iger Natronlauge durchfeuchtet, nach 3 Std mit einem Äther-Chloroformgemisch, dann mit Äther ausgiebig geschüttelt. Man filtriert die Lösung über Natriumsulfat, überträgt die Alkaloide durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 1%iger Salzsäure in die wäßrige Lösung und trocknet ein. Der Rückstand wird mit 2%iger Salzsäure aufgenommen und so lange mit 2%iger Salzsäure verdünnt, bis ein Tropfen mit dem Reagens keinen Niederschlag gibt (Reagens: 80 g Wismutsubnitrat werden in 200 g konz. Salpetersäure gelöst und mit soviel einer konz. Lösung von 272 g Kaliumjodid langsam vermischt, daß eine klare braune Lösung entsteht, die man mit Wasser auf 1 l verdünnt). Bei der Untersuchung von *Lupinus luteus* wird als Reagens 10%ige Silicowolframsäure in 1%iger Salzsäure verwendet, da eine Nebenreaktion — wahrscheinlich zufolge des höheren Inulingehaltes — die Reaktion mit

¹ J. biol. Chemistry 188, 763 (1951).

² Chem. Listy 46, 307 (1952).

³ J. Pharmacy Pharmacol. 4, 181 (1952).

⁴ Agrokém. és talajtan 4, 87–91 (1955) [Ungarisch]. Versuchsstat. Gyulatanya (Ungarn):

Kaliumwismutjodid stört. Die Bestimmung ist stets unter streng gleichen Verhältnissen auszuführen und Tabakrauchen ist dabei zu vermeiden. Zwecks Auswertung der Ergebnisse sind unter gleichen Umständen Versuche mit einer 0,1% igen Lupinlösung auszuführen.

J. PLANK

Veratrinalkaloide (aus *Schoenocaulon officinale*) und einige ihrer Strukturanalogen wurden von K. MACEK, S. VANĚČEK und Z. J. VEJDELEK¹ papierchromatographisch getrennt. Drei verschiedene Arbeitsweisen sind erforderlich, nämlich für die durch Hydrolyse der Esteralkaloide erhaltenen Säuren, für die Alkamine und für einzelne Esteralkaloide selbst. — *Ausführung.* Zur Hydrolyse erhitzt man z. B. 1 g *Veratrin* in 6 ml Methanol mit 4,1 g 10% iger Natronlauge 20 min lang zum Sieden. Das Hydrolysat wird, sofern es sich um die Analyse der organischen Säuren handelt, an einer Wofatit KS-Kationaustauschersäule vom Alkali befreit, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und auf das Filterpapier aufgetragen. Die Isomerisation der Alkamine wird mit Alkalien nach dem Vorgang von S. M. KUPCHAN, D. LAVIE, C. V. DELIWALA und B. Y. A. ANDOCH² durchgeführt. Das Chromatogramm entwickelt man in absteigender Richtung z. B. auf Whatman-Papier Nr. 1, bei 18° C. Die aufgetragenen Ammoniumsalze der Säuren entwickelt man mit n-Butanol—1,5 n Ammoniak (1:1) in einer mit der unteren, wäßrigen Phase gesättigten Atmosphäre. Die Streifen beläßt man nach der Entwicklung einige Stunden an der Luft, um das Ammoniak zu verflüchtigen. Die Lage der Tüpfel ermittelt man durch Besprühen mit einer Lösung von 50 mg Bromphenolblau in 100 ml 96 Vol-% igem Äthanol; sie treten in blauer Farbe auf gelbgrünem Untergrund hervor. Die *Alkamine* trägt man als freie Basen im Äthanol auf. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Amylalkohol—Essigsäure—Wasser (4:1:5). Erfolgt bei höherer Temperatur die Entwicklung zu schnell, so bremst man die Bewegung der Alkamine durch Zusatz von 20% Benzol ab. Zum Sichtbarmachen benutzt man DRAGENDORFFSches Reagens und die Reaktion mit konz. Schwefelsäure auf der Glasplatte³. *Cevin* und *Protocevin* lassen sich am besten auf einem mit Formamid imprägnierten Papier bei 50—80stündiger Entwicklung trennen. *Esteralkaloide* werden ebenfalls in Chloroformlösung aufgetragen. Danach imprägniert man das Papier mit 50% iger äthanolischer Formamidlösung⁴ und entwickelt nach der Verflüchtigung des Äthanol mit Chloroform. Auch hier kann die Entwicklungsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb 18° C durch Zugabe von 20% Benzol verlangsamt werden. Die Flecken macht man ebenfalls mit DRAGENDORFFS Reagens oder konz. Schwefelsäure sichtbar. Wie der tabellarischen Zusammensetzung des Originals zu entnehmen ist, ist die Nachweisempfindlichkeit auf mit Formamid imprägniertem Papier stets größer. Im filtrierten UV-Licht geben die Alkaloide (*Protocevin*, *Cevin*, *Cevagenin*, *Cevacin*, *Cevadin* und *Veratridin*) hellblau fluoreszierende Tüpfel verschiedener Intensität nach der Schwefelsäurebehandlung. Im gewöhnlichen Licht erscheinen sie violett, *Cevadin* aber gelbgrün, im filtrierten UV grüngelb. — Bei Entwicklung mit n-Butanol—1,5 n Ammoniak (1:1) wurden für die Säuren, die aus Esteralkaloiden abgespalten werden können, folgende R-Werte gefunden: *Essigsäure* 0,12, *Angelikasäure* 0,34, *Tiglinsäure* 0,37, *Benzoesäure* 0,42, *Anissäure* 0,40, *Veratrinsäure* 0,26, 3,4,5-*Trimethoxybenzoesäure* 0,36, *Vanillinsäure* 0,13 und *Acetvanillinsäure* 0,23. Bei den Alkalinen und *Cevacin* wurde mit Amylalkohol-Essigsäure gefunden: *Cevagenin* 0,19, *Protocevin* 0,30, *Cevin* 0,35 und *Cevacin* 0,55. Die Laufstrecken betragen bei mit Formamid imprägniertem Papier (in obiger Reihen-

¹ Chem. Listy 49, 539—545 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem., Prag.

² J. Amer. chem. Soc. 75, 5519 (1953).

³ NASH, H. A., u. R. A. BROOKER: J. Amer. chem. Soc. 75, 1942 (1953).

⁴ MACEK, K., A. ČERNÝ u. M. SEMONSKÝ: Pharmazie 9, 388 (1954).

folge) 0,0; 0,0 sowie 8—12 cm, Cevacin wird aus dem Papier ausgewaschen. Auf Formamid-Papier zeigen *Acetylprotocevin* (Cevacin) einen R_f -Wert von 0,03, *Acetylcevin* 0,03, *Diacetylcevin* 0,14, *Angelikoylprotocevin* (Cevadin) 0,23, *Benzoylcevin* 0,22, *Dibenzoylcevin* 0,38, 3,4,5-Trimethoxybenzoylcevin 0,47, *Acetvanilloylcevin* 0,29 und *Sulfoveratroylcevin* 0,20.

H. FREYTAG

Für die papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Opiumalkaloide empfiehlt J. REICHEL¹ die Methode von A. ZAFFARONI² in der HAISSchen³ Modifikation (Imprägnierung des Papiers mit einer Mischung aus gleichen Vol Formamid und Äthanol). Als Lösungsmittel eignen sich besonders Benzol und Benzol-Chloroform (2:3), die langsam wandern (24—45stündige Entwicklungszeit, Durchlaufchromatogramm), aber sehr gut trennen und die Ausbildung scharf begrenzter Flecken begünstigen. Das Verfahren bewährte sich für den Nachweis der Opiumalkaloide in folgenden Arzneipräparaten: Dionin, Diolan, Codein, Eucodal, Multacodin, Dicodid, Phenocodin, Cholaspan, Scopedal und Benarcos, nicht jedoch für die Trennung von Morphin, Dilaudid und Cotarnin, die mit beiden Lösungsmitteln auf der Startlinie verbleiben. Dagegen konnten mit Ausnahme von Cotarnin, Apomorphin und Dilaudid alle geprüften Alkaloide von Morphin noch im Mengenverhältnis 1:40 sowie Äthylmorphin, Dicodid und Eucodal von Codein noch im Mengenverhältnis 1:30 abgetrennt werden.

Über die Herkunftsbestimmung des Opiums aus der Zusammensetzung seiner Asche berichten J. C. BARTLET und C. G. FARMILLO⁴. Verff. analysierten die Aschen von 102 Opiumproben bekannten Ursprungs nach folgenden Methoden. In einem salzsauren Auszug der Asche wurden Kalium, Natrium und Calcium flammenphotometrisch, Phosphat colorimetrisch nach einer Molybdänblaumethode und die Elemente Silicium, Eisen, Aluminium, Titan, Magnesium, Bor, Mangan, Molybdän, Kupfer, Zinn und Blei spektrographisch bestimmt. Für die zur Herkunftsbestimmung besonders wichtigen Bestandteile Kalium, Calcium und Phosphat wurden Korrekturfaktoren benutzt, um den Einfluß zufälliger Verunreinigungen durch Bodenbestandteile (Si, Al, Ti) und durch Eisen (aus Metallbehältern) auszuschalten. Die korrigierten Prozentgehalte wurden folgendermaßen berechnet: $\% \text{SiO}_2 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{TiO}_2 = A$; $\% \text{K} (\text{Ca}, \text{PO}_4^{3-}) \text{ korr.} = \% \text{K} (\text{Ca}, \text{PO}_4^{3-}) \times 100 / (100 - A)$. Außerdem erwiesen sich folgende Verhältniszahlen als nützlich für die Unterscheidung verschiedener Opiumsorten: $R_1 = \text{Äquivalente} (\text{K} + \text{Na} + \text{Ca}) \text{ in } 100 \text{ g} / \text{Äquivalente } \text{PO}_4^{3-} \text{ in } 100 \text{ g}$, $R_2 = \% \text{K} / \% \text{PO}_4^{3-}$. Für die Opiumaschen der verschiedenen Produktionsgebiete ergaben sich die nachstehenden charakteristischen Besonderheiten (vgl. auch die in der Tabelle angegebenen Mittelwerte): *Jugoslawien*: Die Aschezusammensetzung ist sehr gleichmäßig und ähnelt der einiger osttürkischer (type soft) und indischer Proben, hat jedoch weniger Phosphat und daher höhere R_1 - und R_2 -Werte als die ähnlichen indischen und mehr Eisen, Silicium und „Gesamt oxyde“ (siehe Tabelle) als die osttürkischen Muster. — *Westtürkei* (druggist type): Die meisten Proben enthalten weniger Kalium und mehr Calcium als die Proben anderer Provenienz. Charakteristisch sind außerdem der im Vergleich zu R_1 niedrige R_2 -Wert und ein hoher Gehalt an Si, B, Mn und Mo. — *Osttürkei* (soft type): Die Aschen können leicht mit denen jugoslawischer und indischer Proben verwechselt werden; sie enthalten jedoch mehr Calcium als indische

¹ Pharmazie 10, 234—235 (1955). Pharmazeut. Kontrollinst., Prag.

² BURTON, R. B., A. ZAFFARONI und Z. H. KEUTMANN: J. biol. Chemistry 188, 763 (1951).

³ ZBUDOVSKÁ, O., und I. HAIS: Chem. Listy 46, 307 (1952).

⁴ Canad. J. Technol. 33, 134—151 (1955). Dptm. Nation. Health, Welfare, Ottawa (Canada).

Tabelle I. Mittelwerte der Aschenbestandteile von Opiumsorten nach BARTLET und FARMILLO

Land	Zahl der Proben	% K un-korr.	% Ca un-korr.	% PO_4^{-3} un-korr.	% SiO_2 korr.	% Fe	% Al	% Ti	% Gesamt-oxide	% Mg	% Na	% B	% Mn	% Mo	% Sn	% Cu	% Pb	R 1	R 2			
Jugoslawien	5	32,6	35,9	4,7	5,1	11,6	12,7	5,7	1,4	0,75	0,04	8,7	1,2	0,41	0,018	0,025	0,0017	0,14	<0,03	0,034	3,08	2,79
West-Türkei (druggist)	24	20,5	25,0	9,8	12,8	10,6	12,9	10,6	0,6	1,0	0,10	15,8	1,4	0,36	0,036	0,045	0,0021	0,020	<0,03	0,008	3,02	1,90
Ost-Türkei (soft)	7	35,0	36,9	4,6	4,8	12,4	13,1	2,0	0,4	0,4	0,06	2,9	1,2	0,25	0,012	0,014	0,0020	0,08	<0,03	0,026	2,77	2,95
Iran	16	30,5	35,2	3,7	4,4	11,3	13,6	5,0	0,6	0,9	0,06	6,9	1,2	0,70	0,022	0,021	0,0020	0,95	0,11	0,021	2,56	2,50
Indien	33	35,1	39,7	2,8	3,1	11,8	13,0	5,3	0,95	0,85	0,08	10,9	1,0	0,39	0,017	0,022	0,0033	0,027	<0,03	0,018	2,84	3,00
Ferner Osten	11	24,2	33,3	3,6	4,8	18,0	23,8	13,5	1,0	3,0	0,10	24,1	1,8	0,46	0,025	0,050	0,0017	0,18	<0,03	0,094	1,60	1,57

und weniger Fe, Si und Al als die Proben beider Länder. — *Iran*: Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind der hohe Gehalt an Zinn (über 0,3%) und an Kupfer (über 0,03%), die wahrscheinlich durch die Benutzung von Kupfer- und Messinggefäßen zum Sammeln und Transport der Droge verursacht sind. Der Natriumgehalt ist gewöhnlich höher als bei den anderen Sorten. — *Indien*: Hauptmerkmale sind der hohe Kaliumgehalt (etwa 40%) und der relativ niedrige Calciumgehalt (etwa 3%). Von ähnlichen osttürkischen Proben unterscheidet der höhere Gehalt an Si und Fe, von ähnlichen jugoslawischen der niedrigere Phosphatgehalt. Der Gehalt an Mn und Mo ist höher als bei den meisten anderen Sorten. — *Ferner Osten*: Der Phosphatgehalt ist ungewöhnlich hoch im Vergleich zu dem Gehalt an K und Ca; die Werte von R 1 und R 2 sind immer niedrig. — Verff. halten das Verfahren für geeignet, in Verbindung mit anderen erprobten Methoden (mikroskopischer Test¹, Porphyrin-Meconidinwert¹, Codeingehalt, Gehalt an anderen Alkaloiden²), die Herkunft der meisten Opiumproben zu ermitteln.

Die titrimetrische Morphinbestimmung von J. ŽYKA³ mit 0,1n Bromlösung in Eisessig ist nach Untersuchungen von W. HUHN⁴ ungenau, möglicherweise infolge der Schwerlöslichkeit des Morphinhydrochlorids in Essigsäure. Verf. empfiehlt die Darstellung des Morphinäthers nach C. MANNICH⁵ und Titration des Reaktionsproduktes⁶.

¹ FULTON, C. C.: Bull. narcotics, U. N. dept. social affairs, 1, 14 (1949); 4, 15 (1952).

² United Nations documents ST/SOA/SER. K/Nr. 1—34 (1950—55).

³ Pharmazie 9, 812 (1954); vgl. diese Z. 147, 439 (1955).

⁴ Pharmazie 10, 243 (1955).

⁵ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273, 199 (1935).

⁶ BIECHELE, M., u. H. KAISER: Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches. 17. Aufl., S. 59, Berlin 1953.

Die Methoden zur Morphinbestimmung in Opium werden von K. VOLLMER¹ referierend dargestellt. Nach einer kurzen Wiedergabe der Arbeitsweise wird das Prinzip des Verfahrens erläutert, worauf unter Angabe zahlreicher Literaturstellen Fehlerquellen und Modifikationen der jeweils behandelten Methode besprochen werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Verfahren mit Ammoniakfällung und mit Verwendung von Ätzkalk sowie die Ausschüttelungsverfahren berücksichtigt. Das Verfahren von C. MANNICH und eine Modifikation desselben sollen in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden.

Über den papierchromatographischen Nachweis der therapeutisch verwendeten Morphinanderivate 3-Oxy-morphinan[II], 3-Methoxy-morphinan[II], 3-Oxy-N-methyl-morphinan[III], 3-Oxy-N-allyl-morphinan[IV] und 3-Methoxy-N-methyl-morphinan[V] berichten A. BROSSI, O. HÄFLIGER und O. SCHNIDER². Das Verfahren besteht darin, daß zwei Chromatogramme unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt werden. Einmal wird das Papier mit Pufferlösung von p_H 6,32 (Puffer A) getränkt und 24 Std mit dem Lösungsmittel Amylenhydrat — Di-n-butyläther — Wasser (80 : 7 : 13; Lösungsmittel A) entwickelt; das zweitemal wird eine Pufferlösung von p_H 8,09 (Puffer B) und ein Lösungsmittel verwendet, das die gleichen Komponenten wie A im Verhältnis 50 : 7 : 43 enthält (Lösungsmittel B); die Laufzeit beträgt 13—15 Std. Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgt am besten mit dem von R. MUNIER und M. MACHEBOEUF³ beschriebenen Jodplatinatreagens (0,2 g $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ in 2 ml H_2O gelöst, mit einer Lösung von 1 g KJ in 24 ml H_2O gemischt, filtriert und auf 50 ml verdünnt). — In jedem Falle wird nach der absteigenden Methode gearbeitet. — *Behandlung des Papiers.* Puffer A: 15,6 g $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit 3,5 ml 30% iger NaOH-Lösung versetzt und auf 1 l verdünnt. Puffer B: 3,3 ml einer 0,1 m Citronensäurelösung und 116,7 ml einer 0,2 m sek. Natriumphosphatlösung werden gemischt. — Das Filtrierpapier (Whatman Nr. 1, 46×18 cm) wird achtmal durch eine der Pufferlösungen gezogen und dann 15 min bei 60—80° C getrocknet.

R_f-Werte und Farbreaktionen der Morphinane

Substanz	Lösungsmittel A Puffer A	Farbe nach dem Trocknen	Lösungsmittel B Puffer B	Farbe nach dem Trocknen
Morphin	0,13	graubraun	0,68—0,73	graugelb
I	0,37—0,41	grau, schnell verblässend	0,55—0,59	violett, schnell verblässend
II	0,45—0,49	grau	0,74—0,78	grau
III	0,37—0,41	violett	0,84—0,88	violett
IV	0,67—0,70	violett	0,94—0,96	violett
V	0,47—0,52	violett	0,88—0,92	violett

Die Arbeit enthält außerdem Vorschriften für die Behandlung von biologischem Material (Blut, Kot, Urin) zum papierchromatographischen Nachweis der Morphinane. Verff. konnten im Blut von Versuchstieren keine, im Kot nur sehr kleine Mengen und im Urin 2—16% der verabreichten Verbindungen nachweisen. Die (+)-Form von V wird in Form von 3 weiteren entmethylierten Morphinanverbindungen ausgeschieden.

H. SPERLICH

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. 1955, 258—262.

² Arzneimittel-Forsch. 5, 62—66 (1955). Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Basel.

³ Bull. Soc. Chim. biol. Paris 31, 1146 (1949).

Mutterkornalkaloide. Nach R. FISCHER und M. HECHT¹ kann man beide Alkaloidgruppen im Mutterkorn auf Grund der Beobachtung bestimmen, daß Benzol aus entfettetem Mutterkorn nur die unlöslichen Alkaloide aufnimmt, während das Ergometrin, das zurückbleibt, nachträglich mit ammoniakalischem Äther extrahiert werden kann. Eine Variante des Verfahrens besteht darin, daß man die Gesamtalkaloide aus der Droge mit Äther und Ammoniak extrahiert und aus dem Extrakt durch Ausschütteln mit Benzol die unlöslichen Alkaloide gewinnt. — *Ausführung.* A. Man bringt 0,1—0,3 g mit Quarzsand fein zerriebene Droge in das PREGL-Mikrofilter 12 G 1 und entfettet durch Extraktion mit Petroläther (Kp. 40—60 °C). Nach Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man 3 Std lang mit 6—7 ml reinstem, thiophenfreiem Benzol bei etwa 60 °C (Abbildung eines geeigneten Extraktionsapparates im Original). Die Benzollösung wird viermal mit je 1 ml 2%iger Weinsäurelösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase wird nach Verjagen des Benzols wieder auf 4 ml gebracht, mit 8 ml Reagens (0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd + 35 ml Wasser + 65 ml konz. Schwefelsäure + 2 Tr. 5%ige FeCl₃-Lösung) versetzt und nach 15 min mit Filter GG 11 im LANGE-Colorimeter gemessen. Die Eichkurve wird mit Ergotaminatratrat aufgestellt (0—15-mg%ige Lösung). — Das Mikrofilter mit der Droge wird an der Saugpumpe von Benzol befreit, die Droge wird mit einigen Tr. Äther und 2—3 Tr. 25%igem Ammoniak durchgerührt und dann 2 Std mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Der Extrakt wird wie oben weiterbehandelt (Ausschütteln mit Weinsäurelösung usw.). Die Ablesung des Ergometrin-gehaltes kann aus der Ergotamineichkurve erfolgen, wenn man die Werte durch 1,79 dividiert. — B. Man befeuchtet 0,3 g der mit Quarzsand fein zerriebenen entfetteten Probe mit Ammoniak und extrahiert oder perkoliert mit Äther. Die Hälfte der ätherischen Lösung wird mit Weinsäurelösung ausgeschüttelt, die weinsaure Lösung wird wie oben weiterbehandelt und ergibt den Gesamtalkaloidgehalt (Ergotamineichkurve). Die zweite Hälfte des Ätherextraktes wird mit Ammoniak auf pH 5—6,6 gebracht (Universalindicatorpapier) und 4—5 mal mit je 2 ml reinstem Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird über 4 ml Weinsäurelösung verdunstet, die man wieder wie beschrieben weiterbehandelt. Die Messung ergibt die unlöslichen Basen. Der Ergometringehalt wird aus der Differenz gefunden (durch 1,79 zu dividieren).

A. HERRMANN

L. FUCHS² bestimmt die *wasserlöslichen Alkaloide*, indem er die weinsaure Lösung der Gesamtalkaloide mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann mit 10%iger (NH₄)₂SO₄-Lösung quantitativ aussalzt. Die Messung erfolgt auf Grund der Blaufärbung mit dem p-Dimethylaminobenzaldehydreagens im Stufenphotometer (Filter S 61). Das BEERSche Gesetz ist bei $d = 1$ bis $E = 1,2$ erfüllt. Berechnung: mg-% Gesamtalkaloide (als *Ergotamin*) = $1065 E/d$, mg-% wasserlösliche Alkaloide (als *Ergometrin*) = $5,95 E/d$. Der Gehalt an wasserunlöslichen Alkaloiden ergibt sich aus der Differenz.

H. SPERLICH

¹ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 538—547 (1951). Univ. Graz.

² Scientia pharmac. **18**, 93 (1950); durch Chem. Zbl. **1952**, 4024.